

Gabriel Duarte Bertoli

**ESTUDO DA ESTRUTURA E DE PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE ACETÁBULOS DE UHMWPE FABRICADOS
POR USINAGEM**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecâ-
nica da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Gean Vitor Salmoria,
Dr. Eng.

Coorientador: Prof. Carlos Rodrigo M.
Roesler, Dr. Eng.

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bertoli, Gabriel Duarte

Estudo da estrutura e de propriedades físico
químicas de acetábulo de UHMWPE fabricados por
usinagem / Gabriel Duarte Bertoli ; orientador,
Gean Vitor Salmoria, coorientador, Carlos Rodrigo
Roesler, 2017.

108 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. UHMWPE. 3. implantes
ortopédicos. 4. oxidação. 5. cristalinidade. I.
Salmoria, Gean Vitor. II. Roesler, Carlos Rodrigo.
III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV.
Título.

Gabriel Duarte Bertoli

**ESTUDO DA ESTRUTURA E DE PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE ACETÁBULOS DE UHMWPE FABRICADOS POR USINAGEM**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Mecânica”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Florianópolis, 28 de maio de 2017.

Prof. Jonny Carlos da Silva, Dr. Eng.
Coordenador do Curso

Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr. Eng. – Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Carlos Rodrigo M. Roesler, Dr. Eng. – Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr. Eng. – Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Rafael M. Trommer, Dr. Eng.
Inmetro

Prof. Guilherme Barra, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Patrícia Ortega Cubillos, Dr.^a Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Izabelle de Mello Gindri, Dr.^a Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram com a realização deste projeto direta ou indiretamente, sobretudo ao Laboratório de Engenharia Biomecânica da UFSC.

O conhecimento está a serviço da necessidade de viver... E essa necessidade criou no homem os órgãos do conhecimento... O homem vê, ouve, apalpa, saboreia e cheira aquilo que precisa ver, ouvir, apalpar, saborear ou cheirar... Os parasitas que, nas entranhas dos outros animais, vivem dos sucos nutritivos por estes preparados, como não precisam ouvir ou ver, não ouvem nem vêem... Para esses parasitas não deve existir nem o mundo visual nem o mundo sonoro.

Miguel de Unamuno

RESUMO

O polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) é utilizado há pelo menos meio século como superfície articulante em implantes de substituição total de articulações. Apesar do sucesso reconhecido do procedimento, o desgaste do UHMWPE ainda é responsável por restringir a longevidade de juntas artificiais. Ao longo das últimas décadas, esforços para melhorar a resistência ao desgaste do UHMWPE resultaram em inúmeras técnicas de fabricação, esterilização e armazenamento. Os objetivos deste trabalho foram (i) investigar acetábulos de UHMWPE em uso no Brasil, por meio de análises físico-químicas, e (ii) correlacionar suas propriedades com seus processos de fabricação. Seis modelos de componente acetabular de UHMWPE foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, ensaio de inchamento, microscopia ótica de transmissão e densidade. Os valores encontrados de índice de oxidação estão na faixa de 0,07 a 0,32. Os índices de trans-vinileno estão na faixa de 0,000 a 0,018. Foram observados valores de cristalinidade entre 58 e 67% e razões de inchamento entre 3 e 16. Foi demonstrado que o método de esterilização influencia tanto o teor de cristalinidade quanto o nível de reticulação. A degradação oxidativa foi associada à exposição ao oxigênio após radiação gama. Componentes irradiados apresentaram maiores temperaturas de fusão e lamelas cristalinas mais espessas. Apenas um modelo de acetábulo exibiu níveis de oxidação elevados e o fenômeno do envelhecimento em prateleira.

Palavras-chave: UHMWPE, fabricação, oxidação, cristalinidade, embalagem, trans-vinileno.

ABSTRACT

Ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE) have been utilized for over fifty years as bearing surfaces for total joint replacement procedures. Despite the renowned success of total joint arthroplasty, UHMWPE wear is still a major cause for revision surgeries and restricting the longevity of artificial joints. In the past few decades, efforts have been directed towards improving the wear resistance of UHMWPE components through processing, sterilization and packaging techniques. The objectives of this work were to: (i) investigate virgin UHMWPE acetabular components in current use in Brazil; and (ii) establish a correlation between their properties and processing. Six UHMWPE component models were characterized by means of infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, swelling test and optical transmission microscopy. Oxidation index values were found to range between 0,07 and 0,32. The trans-vinylene index values ranged from 0,000 to 0,018. Crystalline contents from 58 to 67% and swelling ratios between 3 and 16 were also observed. Sterilization method was demonstrated to influence percent crystallinity and crosslink content. Oxidative damage was associated with oxygen exposure after gamma irradiation. Irradiated components were also found to exhibit greater melting temperatures and thicker crystalline lamellae. Only one component model displayed elevated levels of oxidation and shelf-aging phenomena.

Keywords: UHMWPE, processing, oxidation, crystallinity, packaging, trans-vinylene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Estrutura química do polietileno.....	29
Figura 2-2: Representação da estrutura molecular do UHMWPE.....	30
Figura 2-3: Esquema do mecanismo de desgaste adesivo polimérico. Fonte: [56].	31
Figura 2-4: Processo de moldagem por compressão do UHMWPE resultando em uma grande placa polimérica. Fonte: www.exac.com . ..	35
Figura 2-5: Esquema da extrusão por êmbolo do UHMWPE. Fonte: [67].	36
Figura 2-6: UHMWPE compactado à frio (esquerda) e embalado em um laminado (direita) antes de ser submetido à pressão hidrostática à quente. Fonte: [69].	37
Figura 2-7: Esquema de oxidação do UHMWPE. Fonte: [75].	40
Figura 2-8: Esquema de formação de radicais por irradiação. Fonte: [75].	42
Figura 2-9: Esquema de extração intra e intermolecular do hidrogênio no UHMWPE. Fonte: [75]	43
Figura 2-10: Esquema da formação de ligações cruzadas tipo H. Fonte: [75].	43
Figura 2-11: Esquema de formação de ligações cruzadas do tipo Y. Fonte: [75].	44
Figura 2-12: Modelo proposto por [55] da evolução da superfície sob desgaste de componentes convencionais (B) e reticulados (C). Fonte: [55].	45
Figura 2-13: Micrografia ótica de um componente consolidado de UHMWPE. Fonte: [70].	53

Figura 3-1: Imagem representativa de um componente acetabular fora da embalagem (BA).....	54
Figura 3-2: Esquema representativo para a retirada das amostras de todos os acetábulos. Em vermelho estão os cortes realizados no implante, com sua respectiva designação (0, 45 e 90°).....	55
Figura 3-3: Exemplo de espectro de infravermelho do UHMWPE com as regiões de interesse para o IOX em evidência (a área de 1720 cm^{-1} à esquerda e a área de 1370 cm^{-1} à direita).	57
Figura 3-4: Imagem representativa de uma curva de aquecimento para uma amostra de UHMWPE (BA-A).	59
Figura 3-5: Razão de inchamento para a resina GUR1020 moldada por compressão no estado virgem e irradiada a várias doses e refundida. Fonte: [137].....	61
Figura 4-1: Efeitos principais para o índice de oxidação (calculado por análise de variância).....	63
Figura 4-2: Índices de oxidação para os seis modelos analisados. As linhas em vermelho correspondem aos valores encontrados na literatura para componentes não-implantados [127].	65
Figura 4-3: Índices de oxidação para cada amostra investigada (A=22, B=30, C=32 meses de prateleira).....	66
Figura 4-4 Índices de oxidação em função da profundidade do modelo MA-B.	67
Figura 4-5: Índices de trans-vinileno dos diferentes modelos analisados.	68
Figura 4-6: Cristalinidade obtida por FTIR para as amostras investigadas.....	69

Figura 4-7: Cristalinidades para dos seis modelos investigados. Os resultados em azul representam os valores obtidos no primeiro ciclo de aquecimento, os valores em vermelho foram observados no segundo ciclo.	71
Figura 4-8: Diferenças entre as cristalinidades observadas no primeiro e segundo ciclos de aquecimento.	72
Figura 4-9: Temperaturas de fusão obtidas no primeiro ciclo (em azul) e no segundo ciclo (em vermelho) de aquecimento.	73
Figura 4-10: Espessura das lamelas cristalinas dos seis modelos investigados.	74
Figura 4-11: Evolução das temperaturas médias de fusão em função do tempo de prateleira (<i>shelf-time</i>) para os modelos irradiados (SA, ZA e MA).	74
Figura 4-12: Razão de Inchamento dos seis modelos investigados. As linhas em vermelho representam os valores encontrados na literatura para a resina GUR1020 não-irradiada (acima)[137] e irradiada à 4 Mrad (abaixo) [39,137].	76
Figura 4-13: Embalagens utilizadas nos seis modelos investigados.	77
Figura 4-15: Imagens obtidas por microscopia ótica de transmissão de componentes de UHMWPE (A-LA, B-BA) com aumento de 200x.	78
Figura 4-16: Valores de densidade em função do modelo. As linhas em vermelho representam os limites estabelecidos pela norma ASTM F648.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Nomenclatura das resinas de UHMWPE utilizadas comercialmente para dispositivos ortopédicos. Fonte: [24]	33
Tabela 2-2: Requisitos de pós de UHMWPE de grau médico (vide ASTM F648 e ISO 5834-1).....	33
Tabela 2-3: Técnicas normalizadas especificativas do UHMWPE para implantes cirúrgicos.	49
Tabela 2-4: Técnicas normalizadas não-especificativas do UHMWPE para implantes cirúrgicos.	50
Tabela 3-1: Designação dos grupos de insertos utilizados.	54
Tabela 4-1: Valores de repetitividade das medições de IOX e TVI.	64
Tabela 4-2: Valores de repetitividade para as medições de cristalinidade e temperatura de fusão.....	70
Tabela 4-3: Repetitividade da medição da razão de inchamento.	75
Tabela 4-4: Embalagens utilizadas nos seis modelos utilizados.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATQ	Artroplastia total de quadril
COC	Cerâmica-cerâmica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HDPE	Polietileno de alta densidade
HIP	<i>Hot isostatic pressing</i>
IOX	Índice de oxidação
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LEBm	Laboratório de Engenharia BioMecânica
MOM	Metal-metal
PA	Poliamida
PAN	Poliacritonitrila
PE	Polietileno
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PET	Politereftalato de etileno
PMMA	Polimetil-metacrilato
PTFE	Politetrafluoretileno
RPM	Rotações por minuto
TVI	Índice de trans-vinileno
UHMWPE	Polietileno de ultra-alto peso molecular

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto latino:

A_a	u.a.	Absorbância do pico amorfo
A_c	u.a.	Absorbância do pico cristalino
a_a	$[\text{cm}^2/\text{mol}]$	Absortividade da região amorfa
a_c	$[\text{cm}^2/\text{mol}]$	Absortividade da região cristalina
K	u.a.	Razão de densidade
L_C	$[\text{mm}]$	Espessura lamelar
T_f	$[\text{°C}]$	Temperatura de fusão
T_{f0}	$[\text{°C}]$	Temperatura de fusão do polietileno totalmente cristalino
X_{c1}	$[\%]$	Cristalinidade por FTIR
w_e	$[\text{g}]$	Massa polimérica após secagem
w_g	$[\text{g}]$	Massa polimérica após imersão
w_o	$[\text{g}]$	Massa polimérica original

Alfabeto grego:

σ	$[\text{J}/\text{cm}^2]$	Energia específica superficial
ΔH	$[\text{J}/\text{g}]$	Entalpia de fusão
ΔH_m^o	$[\text{J}/\text{g}]$	Entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Apresentação do problema	21
1.2	Objetivos Gerais	23
1.3	Objetivos Específicos.....	23
1.4	Estrutura do trabalho	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Origens do emprego do UHMWPE em ATQ.....	25
2.2	Evolução do UHMWPE em implantes ortopédicos.....	26
2.3	Materiais alternativos para o componente acetabular...	28
2.4	Polietileno de ultra-alto peso molecular	29
2.5	Mecanismos de desgaste de componentes acetabulares de UHMWPE.....	30
2.6	Fabricação de implantes de UHMWPE	32
2.6.1	Síntese e classificação da resina.....	32
2.6.2	Conformação da resina.....	34
2.6.3	Usinagem da forma final.....	38
2.6.4	Esterilização por gás ou por radiação.....	38
2.6.5	Reticulação química ou por radiação	41
2.6.6	Embalagem.....	45
2.6.7	Tratamentos para extinção de radicais após irradiação	46
2.7	Técnicas de caracterização do UHMWPE	49
2.8	Técnicas normalizadas	49
2.8.1	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	50
2.8.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	51
2.8.3	Ensaio de inchamento (<i>Swell</i>)	51
2.9	Técnicas não-normalizadas	52
2.9.1	Análise de embalagens	52
2.9.2	Microscopia ótica de transmissão.....	52
2.9.3	Ressonância de <i>spin</i> eletrônico	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1	Amostragem e designação dos componentes.....	54
3.2	Espectroscopia de infravermelho.....	55
3.2.1	Repetitividade da medição do IOX e TVI.....	56
3.2.2	Índice de oxidação.....	56
3.2.3	Índice de trans-vinileno.....	57
3.2.4	Cristalinidade por FTIR	57
3.3	Calorimetria exploratória diferencial	57
3.3.1	Repetitividade da medição da temperatura de fusão e cristalinidade	58

3.3.2	Cristalinidade do primeiro ciclo de aquecimento.....	58
3.3.3	Cristalinidade do segundo ciclo de aquecimento	59
3.3.4	Temperatura de fusão.....	59
3.4	Ensaio de inchamento (<i>Swell</i>).....	60
3.4.1	Repetitividade da medição de inchamento.....	61
3.4.2	Razão de inchamento	61
3.5	Análise das embalagens	62
3.6	Microscopia ótica de transmissão	62
3.7	Densidade pelo princípio de Arquimedes	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	63
4.1.1	Repetitividade da medição do IOX e TVI.....	64
4.1.2	Índice de oxidação	64
4.1.3	Índice de trans-vinileno.....	66
4.1.4	Cristalinidade por FTIR	69
4.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	69
4.2.1	Repetitividade da medição da temperatura de fusão e cristalinidade	69
4.2.2	Primeira cristalinidade	70
4.2.3	Segunda cristalinidade	71
4.2.4	Temperatura de fusão.....	72
4.3	Ensaio de Inchamento (<i>Swell</i>)	75
4.3.1	Repetitividade da medição de inchamento.....	75
4.3.2	Razão de inchamento	75
4.4	Análise das embalagens	76
4.5	Microscopia ótica de transmissão	78
4.6	Densidade pelo princípio de Arquimedes	78
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
5.1	Conclusões	81
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	82
	REFERÊNCIAS.....	83
	APÊNDICE A.....	101
	APÊNDICE B.....	103
	APÊNDICE C.....	104
	APÊNDICE D.....	108

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação do problema

O polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE, do inglês *ultra-high molecular weight polyethylene*) é um homopolímero semi-cristalino linear formado a partir do gás etileno (C_2H_4). Suas cadeias moleculares extremamente longas (até 400.000 átomos de carbono) conferem a este polímero altas resistências ao desgaste e fadiga, assim como elevada tenacidade à fratura [1]. Por esta razão, o UHMWPE vem sendo utilizado, desde meados do século passado em inúmeras aplicações industriais, em engrenagens, mancais e recobrimentos anti-desgaste.

A partir de 1962, o UHMWPE começou a ser empregado em superfícies articulares para procedimentos de substituição total de articulações humanas [2]. Rapidamente este material se consolidou como principal escolha para o componente acetabular em próteses totais de quadril. Estima-se que, mundialmente, mais de um milhão de componentes de UHMWPE sejam implantados por ano [3]. Somente nos Estados Unidos da América, mais de 300.000 procedimentos de substituição total de quadril foram realizados em 2010, mais que o dobro deste mesmo procedimento no ano 2000 [4].

Uma visão geral da literatura demonstra que as substituições de quadril são bem sucedidas por 10-15 anos em 90-95% dos casos [5]. Apesar do sucesso reconhecido de artroplastias de articulações, as principais causas para revisão de substituições totais de quadril e joelho envolvem o componente de UHMWPE. Soltura asséptica (24%), seguido por instabilidade (15%) e desgaste de UHMWPE (9%) foram as principais razões para a revisão de artroplastias totais de quadril entre 2013 e 2014 no Canadá [6].

Seria necessário um século para erodir completamente um componente acetabular de UHMWPE de 10 mm de espessura, que, historicamente, possui taxa de desgaste de aproximadamente 0,1 mm por ano [7]. No entanto, a natureza cíclica das tensões de contato na superfície articulante da prótese provoca a formação de bilhões de partículas poliméricas anualmente [8]. Estas partículas podem promover uma complexa resposta imunológica, que resulta nos osteoclastos¹, absorvendo osso nas imediações do implante e acarretando a sua soltura [9].

¹ Células responsáveis pela reabsorção óssea.

Esforços foram realizados no sentido de resolver o problema do desgaste do UHMWPE, além de melhorar sua vida útil, especialmente para pacientes mais novos e ativos. Tais esforços incluem tanto melhorias das propriedades do UHMWPE quanto a sua substituição por outro material.

Pares articulantes do tipo metal-metal e cerâmica-cerâmica eliminam a geração de detritos de polietileno; contudo, introduzem outras limitações. Dificuldade de fabricação, falta de versatilidade [10], aumento na concentração de íons metálicos [11] e potencial fratura do componente cerâmico [12] são algumas destas limitações descritas na literatura.

Estudos de melhoria no desempenho de desgaste do UHMWPE tiveram como alvo, em um primeiro momento, modificações nas etapas iniciais de fabricação. Avanços foram feitos em pesquisas acerca da consolidação através de moldagem por compressão [13], consolidação por *hot isostatic pressing* [14], seleção da resina e parâmetros de consolidação [15].

A segunda onda de avanços aconteceu em meados da década de 1990, com estudos acerca do papel da oxidação na geração de partículas e na modificação das propriedades mecânicas do UHMWPE [16]. Foi constatado que radicais livres são formados no polímero durante a irradiação por raios gama, método tradicional de esterilização. Estes radicais reagem rapidamente com o oxigênio, afetando negativamente as propriedades mecânicas do UHMWPE [17]. Logo, atmosfera e métodos de esterilização [18,19] foram extensivamente investigados na década passada.

Por outro lado, os radicais livres, em condições propícias de atmosfera, podem causar a reticulação do UHMWPE [20]. A presença de ligações cruzadas no UHMWPE restringe a mobilidade das cadeias moleculares, inibindo a ocorrência de certos mecanismos de desgaste [21], o que se traduz em reduções de 23 a 95% nas taxas de desgaste *in vitro* [22]. Contudo, o aumento de rigidez obtido por meio da reticulação do UHMWPE é prejudicial para a resistência à propagação de trincas e outras propriedades mecânicas [21,23].

Etapas de tratamentos térmicos foram incluídas na cadeia de processamento de implantes poliméricos, com objetivo de extinguir os radicais livres formados no UHMWPE após a exposição à radiação [24]. Outro método de terminação de radicais desenvolvido recentemente é a incorporação de Vitamina E na resina polimérica, que permitiu altos níveis de reticulação sem a preocupação da degradação oxidativa [25].

Nota-se, portanto, que existe grande variedade de processos de fabricação e modificação do UHMWPE estudados na literatura e disponíveis no mercado. Sabe-se, também, que as condições de fabricação impactam diretamente nas propriedades mecânicas, de desgaste, fadiga e de resistência à oxidação. Além disto, os métodos de fabricação são pouco discutidos e, muitas vezes, omitidos das embalagens dos produtos. Seria, então, desejável que uma pesquisa investigasse as propriedades físico-químicas dos modelos de acetábulo atualmente em uso no Brasil.

1.2 Objetivos Gerais

O presente trabalho teve como objetivos (i) investigar diversos modelos de acetábulo polimérico em utilização do mercado brasileiro, por meio de análises físico-químicas e (ii) correlacionar as propriedades apuradas com as técnicas de processamento empregadas.

1.3 Objetivos Específicos

- Desenvolver e aplicar metodologias de técnicas de análise (FTIR, DSC e Inchamento) compatíveis com as normas vigentes;
- Propor uma correlação entre as propriedades encontradas e seus processos de fabricação e esterilização utilizados;

1.4 Estrutura do trabalho

Na “Revisão Bibliográfica” será apresentado o estado da arte do UHMWPE como material ortopédico. Estão descritos nesse capítulo o histórico de utilização do material em substituição total de articulações, seus métodos de conversão, consolidação, fabricação e processamentos adicionais de melhoramento das propriedades do material.

No capítulo “Materiais e Métodos” estão descritos os procedimentos normativos e não normativos, empregados na preparação de amostras e nos ensaios realizados.

Os resultados obtidos e sua discussão estão explicitados no capítulo “Resultados e Discussões”. Finalmente, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são expostas no último capítulo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Origens do emprego do UHMWPE em ATQ

Desde as primeiras reconstruções cirúrgicas de articulações do quadril, datadas do começo do século 19, a artroplastia evoluiu para a inclusão de um material de interface entre as superfícies de articulação [3]. Diversos materiais foram testados, como prata, borracha, madeira e vidro [26]. O sucesso das primeiras artroplastias, no entanto, era variável e motivava contínua inovação de procedimentos cirúrgicos, materiais e *designs* [3].

A artroplastia total de quadril (ATQ) utilizada atualmente evoluiu a partir da pesquisa do cirurgião inglês John Charnley na década de 1950. A partir de experimentos com articulações humanas e de animais, Charnley concluiu que, sob compressão, o tecido cartilaginoso expele um líquido lubrificante, que forma um fino filme de fluido sinovial pressurizado entre as superfícies de contato [27]. Este fluido auxilia no suporte da força imposta nas articulações, protegendo a cartilagem contra o desgaste e resultando em um baixo coeficiente de atrito.

O coeficiente de atrito foi, portanto, a propriedade mais relevante para a seleção do material de superfície. Charnley não acreditava que juntas artificiais pudessem operar sob lubrificação hidrodinâmica; portanto escolheu o politetrafluoretileno (PTFE) como material de articulação para os implantes, devido ao baixo coeficiente de atrito e inércia química deste material [28].

Seus primeiros *designs* consistiam na fixação por encaixe de uma casca de PTFE no acetábulo e de uma cabeça, também de PTFE, no fêmur. O grande desgaste causado pelas partes móveis fez com que Charnley criasse outro dispositivo, composto de um implante femoral metálico cimentado (cimento acrílico) ao osso, articulando contra uma superfície, ainda, de PTFE, cimentada ao acetábulo. Apesar do sucesso nos primeiros anos de cirurgia, em mais de 99% dos casos houve a necessidade de revisão em dois ou três anos após a cirurgia, devido ao desgaste da prótese e das inflamações causadas pelos detritos de PTFE [24].

A busca por melhores materiais instigou Craven [24], engenheiro do hospital onde Charnley trabalhava, a criar a primeira máquina de ensaios de desgaste. Após inúmeros insucessos com o PTFE e seus compósitos, Craven testou uma amostra de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), fornecida por um vendedor de engrenagens [2].

Apesar dos resultados encorajadores dos testes, Charnley somente iniciou a aplicação do UHMWPE em implantes após estar convencido de sua biocompatibilidade. Para tanto, implantou o material, tanto sólido como particulado, em sua própria perna, assegurando que mesmo as partículas de UHMWPE era biocompatíveis [24]. No final de 1962, Charnley começou a implantar o UHMWPE em seus pacientes, material que permanece até hoje como principal escolha para aplicação em superfícies articulares em próteses ortopédicas.

2.2 Evolução do UHMWPE em implantes ortopédicos

Apesar do sucesso reconhecido do UHMWPE como material de interface em articulações artificiais, as partículas geradas pelo desgaste do componente estão associadas com grande parte das complicações pós-operatórias, como osteólise e afrouxamento [8,29,30,31]. Esforços para aumentar a vida útil de implantes na artroplastia total de quadril compreendem tanto a melhora nas propriedades de desgaste do UHMWPE, quanto a sua substituição por outros materiais.

Já na década de 1970, fibras curtas de carbono foram utilizadas para reforçar uma matriz de UHMWPE, resultando em um material com propriedades mecânicas superiores em testes laboratoriais [3]. Esperava-se que resistências superiores à tração aumentassem sua longevidade em uso clínico. No entanto, os resultados clínicos foram decepcionantes, com grande incidência de osteólise e falhas mecânicas após pouco tempo de implantação. O uso deste material foi descontinuado.

No final da década de 1980, um novo método de fabricação de UHMWPE, conhecido como *hot isostatic pressing*, foi introduzido no mercado. A resina polimérica é compactada à verde na forma de cilindro, selado por uma embalagem hermética de alumínio e consolidada sob altas temperaturas (até 300°C) e pressões isostáticas (até 130 MPa) [14]. Essas condições de processamento induzem a formação de uma morfologia cristalina com lamelas mais espessas (200-500 nm) e maiores teores de cristalinidade (65-71 %) [32], em comparação com o UHMWPE convencional, com lamelas muito mais finas (10-50 nm) e menores cristalinidades (~55%). Os relatórios clínicos deste material são, todavia, inconclusivos, com resultados que variam desde taxas de desgaste substancialmente superiores, até melhores resistências ao desgaste, quando comparado ao UHMWPE convencional [3].

A preocupação acerca do papel das partículas de UHMWPE na osteólise motivou a investigação dos efeitos da esterilização por radiação e da degradação oxidativa na estrutura e comportamento mecânico

do UHMWPE [33]. Radicais livres são formados pela interação da radiação com as cadeias poliméricas do UHMWPE e podem reagir com o oxigênio, presente nas embalagens e nos fluidos corporais.

Este processo, conhecido como envelhecimento pós-radiação, provoca perda de ductilidade do UHMWPE, induzindo diminuição de tenacidade [17], de resistência a propagação de trincas sob fadiga [34] e de resistência ao desgaste [35]. Foi demonstrado que o fenômeno do envelhecimento pós-radiação ocorre em implantes submetidos à esterilização por raios-gama e armazenados em embalagens permeáveis ao ar [36]. Para reduzir o potencial da oxidação durante o armazenamento das próteses, os fabricantes de implantes ortopédicos introduziram protocolos alternativos de esterilização, incluindo radiação no vácuo e em atmosferas inertes ou métodos de esterilização sem radiação, como gás óxido de etileno e plasma [3].

Apesar do interesse de melhorar as propriedades mecânicas e de desgaste do UHMWPE com o controle da oxidação, os avanços mais significativos foram obtidos por meio da reticulação do material. Estudos na década de 1970 já apontavam a redução do desgaste de componentes reticulados pela exposição a altas doses de radiação [37,38]. A primeira geração de componentes reticulados de UHMWPE foi introduzida no final dos anos 1990 [24], com taxas de desgaste substancialmente menores aos materiais convencionais [18,39].

Para minimizar a oxidação degradativa, a primeira geração de implantes reticulados de UHMWPE era submetida a tratamentos térmicos, de forma a extinguir ou reduzir os radicais livres criados pela radiação [33]. O recozimento consiste em aquecer o material a temperaturas abaixo da fusão cristalina, que geralmente ocorre entre 130 e 140°C, preservando boa parte das propriedades mecânicas do polímero, no entanto, não é eficaz na extinção dos radicais presentes na fase cristalina. A refusão, por outro lado, permite a recombinação de todos os radicais do polímero, porém provoca alterações prejudiciais na sua estrutura molecular. A redução das propriedades mecânicas resultante desses tratamentos térmicos, portanto, impediu a utilização destes materiais em aplicações nas quais são necessárias altas resistências à fadiga e propagação de trincas, como em próteses de joelho.

Métodos foram desenvolvidos para manter a resistência ao desgaste superior dos materiais da primeira geração e preservar as propriedades mecânicas superiores do UHMWPE convencional. A segunda geração de UHMWPE reticulados compreendeu a utilização da deformação mecânica [40], recozimento sequencial [41] e a incorporação de vitamina E [25], para eliminar ou estabilizar os radicais livres. Todos

estes métodos demonstraram a capacidade de não comprometer as propriedades de fadiga e propagação de trincas em UHMWPE reticulados por radiação [40,41,25]. Estudos recentes relatam menores níveis de oxidação para componentes explantados² da segunda geração [42] e, até, diminuição da quantidade de radicais livres enquanto implantados [43].

2.3 Materiais alternativos para o componente acetabular

Na década de 1990, a associação deletéria entre as partículas do desgaste do UHMWPE e a osteólise levou ao desenvolvimento e utilização de outros materiais em aplicações ortopédicas de desgaste. Próteses de quadril incorporando articulações do tipo metal-metal (MOM) e cerâmica-cerâmica (COC) foram largamente adotadas devido às suas baixas taxas de desgaste em estudos de simulação de quadril [44].

Nos EUA, a maior parte dos procedimentos de substituição de quadril emprega próteses com insertos de UHMWPE; todavia, a utilização de articulações do tipo MOM cresceu rapidamente em meados dos anos 2000 [45]. Estima-se que 40% das substituições de quadril primárias tenham utilizado articulações MOM em 2008. Em 2012, no entanto, apenas 5% dos procedimentos utilizaram este tipo de articulação. Apesar das baixas taxas de desgaste, há preocupações sobre os riscos à saúde que a exposição continuada de íons metálicos causa. Devido ao tamanho nanométrico das partículas geradas no desgaste, articulações do tipo MOM liberam cerca de 100 vezes maior número de partículas do que em implantes convencionais de UHMWPE [46]. Além disso, partículas metálicas nanométricas são mais facilmente digeridas por células ligadas a proteínas e dissolvidas em fluidos corporais [3]. Em suma: a comunidade ortopédica continua a estudar as consequências biológicas das partículas metálicas em longo prazo.

Cerâmicas à base de alumina foram inicialmente utilizadas no componente acetabular e na cabeça do fêmur na década de 1970 [47]. A primeira geração de articulações tipo COC consistia em um componente acetabular monolítico de alumina (Al_2O_3) e numa cabeça femoral também de alumina, que se encaixava a haste na metálica [3]. Estes componentes acetabulares de alumina apresentaram níveis inaceitáveis de afrouxamento e fratura *in vivo* [48]. Os componentes não afetados por estes problemas, no entanto, exibiram taxas de desgaste extremamente baixas [49], inspirando o melhoramento dos materiais cerâmicos ortopédicos a fim de elevar a resistência à fratura.

² Denominado “explante” o implante ortopédico retirado de um paciente vivo ou morto.

As consequências biológicas da exposição do corpo humano a íons metálicos em longo prazo ainda inspiram grande preocupação na comunidade ortopédica. Mesmo com os avanços recentes na fabricação de cerâmicas resistentes à fratura, com microcompósitos de alumina e zircônia, o histórico de falhas mecânicas das articulações do tipo COC suscita suspeita na sua utilização em pacientes mais ativos e em aplicações com maiores demandas mecânicas. A proliferação de tecnologias modernas de articulações do tipo MOM e COC foi limitada, em grande parte, pelo rigor dos requisitos de fabricação, fazendo com que tenham custo muito maior que próteses com UHMWPE [3].

Além de articulações MOM e COC, implantes poliméricos alternativos foram desenvolvidos recentemente. Compósitos a base de poliéter-éter-cetona (PEEK) vêm sendo investigados desde a década de 1980 para aplicações de desgaste. Em comparação com o UHMWPE, o PEEK reforçado com fibras de carbono apresentou desgaste volumétrico quase 100 vezes menor [50]. Dados clínicos recentes apontam a eficácia em curto prazo de componentes acetabulares de PEEK reforçado [24].

2.4 Polietileno de ultra-alto peso molecular

Os polietilenos são polímeros da família dos hidrocarbonetos com a unidade de repetição $(C_2H_4)_n$, na qual n representa o grau de polimerização (Figura 2-1). São formados a partir do gás etileno (C_2H_4) e podem ser sintetizados com diferentes massas moleculares e arquiteturas estruturais. O UHMWPE é um polímero semicristalino, linear (sem ramificações) e com massa molecular superior a 3,1 milhões g/mol, segundo a ASTM [51]. A ASTM D4020 define o UHMWPE como polietilenos lineares com viscosidades relativas iguais ou superiores a 1,44, a 0,02% de concentração, a 135°C, em decahidronaftaleno.

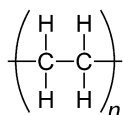


Figura 2-1: Estrutura química do polietileno.

Abaixo da temperatura de fusão, as cadeias poliméricas do polietileno tendem a se dobrar e formar regiões cristalinas lamelares, com células unitárias ortorrômbricas [52]. Estas lamelas possuem 10-50 nm de espessura e 10-50 μ m de comprimento [3], e estão aleatoriamente orientadas na fase amorfa, com moléculas de ligação (*tie molecules*)

podendo conectar as lamelas umas às outras [33], como mostra a Figura 2-2.

As principais propriedades que diferenciam o UHMWPE dos outros polietilenos são a resistência à abrasão e ao desgaste. O desgaste volumétrico do polietileno de alta densidade (HDPE) é 4,3 vezes maior que o UHMWPE convencional, baseado em ensaios de máquina de simulação do quadril [17]. O UHMWPE também apresenta resistência ao impacto e à tração superiores ao HDPE [17].

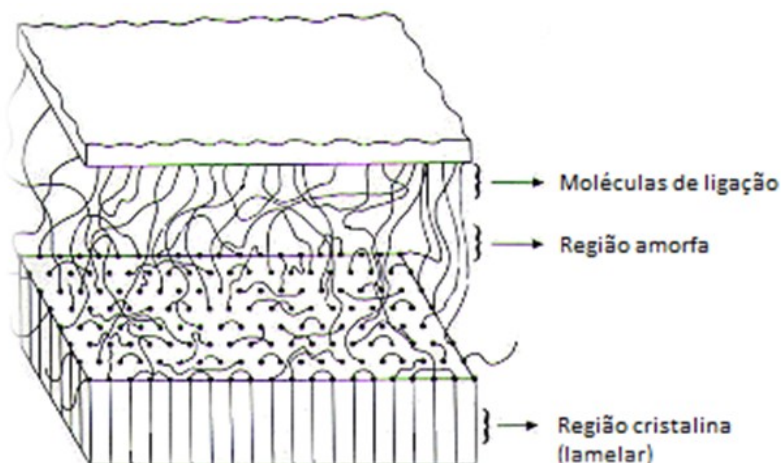


Figura 2-2: Representação da estrutura molecular do UHMWPE.

2.5 Mecanismos de desgaste de componentes acetabulares de UHMWPE

Baseado na observação da superfície de desgaste de componentes explantados ou testados em simuladores, comprovou-se serem três os principais mecanismos de desgaste em implantes articulares de UHMWPE [53], conforme descritos a seguir.

O mecanismo abrasivo é responsável pela formação de sulcos e arranhões na superfície polimérica [24] e fibrilas orientadas [54]. Este mecanismo opera de duas diferentes maneiras. A primeira consiste na presença de partículas sólidas aprisionadas entre as superfícies articulares. A segunda depende da rugosidade superficial do componente mais duro do par tribológico, seja metálico ou cerâmico. O movimento relativo entre as superfícies faz com que partículas ou protuberâncias deformem a superfície polimérica, causando o rearranjo e orientação das

moléculas, antes lamelares, em cadeias estendidas [54]. A camada superficial do material se torna orientada na direção do deslizamento e há a formação de fibrilas rígidas, conectadas à superfície [54].

O mecanismo adesivo é responsável pela eliminação das marcas de usinagem e de arranhões causados pela abrasão [55] na forma de fibrilas não-orientadas e soltas [53]. Sob tensão, as asperezas do polímero (de 10 a 100 vezes maiores que as asperezas encontradas nas faces metálicas) sofrem deformação plástica, produzindo regiões de concentração de tensões [56], como ilustra a Figura 2-3. Quando as tensões cisalhantes excedem a resistência do polímero, as asperezas se desprendem da superfície, formando partículas de desgaste (*wear debris*). Este mecanismo de desgaste foi associado a um regime de baixa lubrificação da junta artificial, sobretudo para cabeças femorais de maiores dimensões [53].

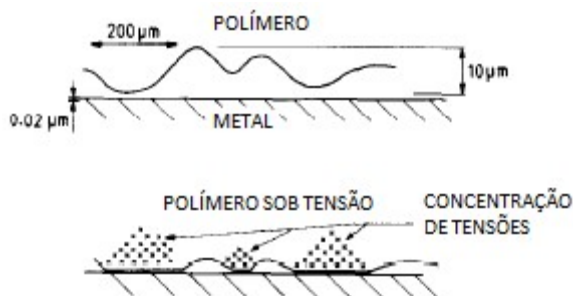


Figura 2-3: Esquema do mecanismo de desgaste adesivo polimérico. Fonte: [56].

O terceiro mecanismo de desgaste é a micro-fadiga do polímero, responsável por ondulações superficiais [53], *pitting* e delaminação [24]. A alta viscosidade do UHMWPE, mesmo no estado fundido, pode provocar defeitos de consolidação da resina. Defeitos de fusão contornando as partículas agem como sítios de nucleação de trincas para o desgaste por fadiga [57]. O dano denominado *pitting* consiste na liberação de partículas de 2 a 3 milímetros de diâmetro, com a formação de cavidades de até 2 milímetros de profundidade [24]. A faixa de tamanho crítico de partículas para ativação de respostas biológicas é de 0,2 a 0,8 μm [58]. Estas partículas formadas por *pitting* são, portanto, muito grandes para provocar reações osteolíticas. A delaminação, por outro lado, é uma manifestação mais severa do desgaste por fadiga e provoca a remoção de grandes placas da superfície articulante [24]. Na maioria dos casos, a

delaminação resulta em desgastes catastróficos, com a necessidade imediata de revisão cirúrgica.

2.6 Fabricação de implantes de UHMWPE

2.6.1 Síntese e classificação da resina

Mais de dois terços da produção comercial de UHMWPE são sintetizados por meio de catalisadores Ziegler-Natta convencionais [59], que geralmente consistem em haletos de titânio (TiX_4 , na qual X é tipicamente Cl) suportados por cloreto de magnésio ($MgCl_2$) [60]. A polimerização de olefinas envolvendo catalisadores Ziegler-Natta, inclui uma etapa de pré-ativação com alquilas de alumínio, *aluminoxanes* ou compostos de borato, que cria um sítio de coordenação no titânio [59]. É nesse sítio que as moléculas de etileno são coordenadas, resultando no crescimento das cadeias poliméricas de forma linear e com alto grau de polimerização.

Resinas produzidas por este processo são produzidas pela Ruhrchemie (atualmente Celanese) desde 1950 [24]. A Celanese consolidou sua nomenclatura em 1998, com a disponibilidade de quatro *grades* de resina: GUR 1150, 1050, 1120 e 1020 [24]. O primeiro dígito corresponde à densidade volumétrica (*bulk*) da resina ou a forma de fornecimento (pó, *pellets*, grãos); o segundo representa a presença (“1”) ou ausência (“0”) de estabilizantes (originalmente o estearato de cálcio); o terceiro é uma indicação da massa molecular do polímero; e o quarto é uma designação interna da fabricante. Em 2002, a empresa encerrou a produção das resinas GUR 1120 e 1150, em resposta à associação do estearato de cálcio com defeitos de fusão e diminuição da tenacidade [61,62,63].

A diferença mais relevante entre as resinas GUR 1020 e 1050 consiste nas suas massas moleculares, como mostra a Tabela 2-1. Enquanto o material GUR 1020 possui cerca de 3,5 milhões g/mol, a resina GUR 1050 está na faixa de 5,5 a 6 milhões g/mol. A massa molecular do UHMWPE está diretamente relacionada ao número de “enroscamentos” (*entanglements* ou *tie-molecules*) [64]. Portanto, polietilenos com menores massas moleculares (GUR 1020) tendem a apresentar maior alongamento que materiais com maiores massas moleculares (GUR 1050), independente das doses absorvidas de radiação e dos métodos de conformação.

Tabela 2-1: Nomenclatura das resinas de UHMWPE utilizadas comercialmente para dispositivos ortopédicos. Fonte: [24]

Nome da resina	Fabricante	Massa molecular média (10^6 g/mol)
GUR 1020	Ticona - Celanese	3,5
GUR 1050	Ticona - Celanese	5,5-6
1900H	Basell	>4,9

Estudos de desgaste sugerem que a correlação entre massa molecular e resistência ao desgaste é positiva, até atingir um *plateau* a partir de $3,3 \times 10^6$ g/mol [24]. Teoricamente, portanto, ambas as resinas deveriam apresentar resistência ao desgaste semelhante. De fato, a literatura aponta para a não dependência entre o tipo de resina (GUR 1020 x GUR 1050) e o desgaste volumétrico em ensaios de simulação de quadril [39,16]. A resina de menor massa molecular (GUR 1020), contudo, exibiu, em média, melhores propriedades mecânicas em um extenso estudo de caracterização, sobretudo resistência ao impacto e à tensão trativa [24]. Por este motivo, a resina GUR 1020 foi mais utilizada ao longo da história em aplicações de maior solitação mecânica, como na substituição total de joelho.

Tabela 2-2: Requisitos de pós de UHMWPE de grau médico (vide ASTM F648 e ISO 5834-1)

Propriedade	Requisitos	
Tipo da resina	Tipos 1-2	Tipo 3
Nome comercial	GUR 1020 e 1050	1900H
Fabricante	Ticona	Basell
Cinzas, mg/kg (máximo)	150	300
Titânio, ppm (máximo)	40	150
Alumínio, ppm (máximo)	40	100
Cálcio, ppm (máximo)	50	50
Clorina, ppm (máximo)	20	90

Outra resina extensamente investigada na literatura ortopédica é a 1900H da Basell. Em 2002, no entanto, a companhia descontinuou a produção da resina e vendeu a tecnologia para a Polialden, que ainda não anunciou se retomará a sua produção [24]. Alguns fabricantes possuem grandes estoques desta resina; portanto, mesmo não sendo mais

sintetizada, ainda estará presente em componentes ortopédicos nos próximos anos. A comparação entre os requisitos normativos para resinas de UHMWPE para uso médico estão explicitadas na Tabela 2-2.

2.6.2 Conformação da resina

O UHMWPE possui alta viscosidade quando fundido e, por isso, técnicas comuns de processamento de termoplásticos, como injeção, extrusão por parafuso e moldagem por sopro são inviáveis. A consolidação da resina (pó) é governada por dois mecanismos, a compactação física, na qual as partículas poliméricas se fundem e aderem umas às outras, e a compactação química, pela interpenetração das cadeias poliméricas [65]. Este processo, conhecido como difusão intergranular, é promovido pela proximidade das interfaces das moléculas em altas pressões e pela mobilidade das cadeias poliméricas em temperaturas acima da fusão ($\sim 135^{\circ}\text{C}$) [24]. A combinação exata destas variáveis para produzir materiais moldados e extrudados é propriedade industrial dos fabricantes, porém os princípios científicos relacionados à consolidação do UHMWPE são conhecidos [66].

A compactação pode ser atingida por meio de quatro processos: moldagem por compressão, extrusão por êmbolo (*ram extrusion*), moldagem por compressão direta (DCM, do inglês *direct compression molding*) e *hot isostatic pressing* (HIP) [3,14,28,67]. Historicamente, o primeiro processo empregado na conversão do UHMWPE foi a moldagem por compressão, devido a experiência das indústrias na área da primeira fornecedora de resina, na década de 1950 [24]. Durante a moldagem por compressão, o pó de UHMWPE é colocado em um molde, onde é aquecido acima da temperatura de fusão, produzindo placas de 30 a 80 mm de espessura, como se verifica na Figura 2-4. Pressão é aplicada no polímero fundido para remover os gases aprisionados, eliminar vazios e reduzir a porosidade [13]. A aplicação de pressão durante a recristalização do UHMWPE provoca aumento na espessura das lamelas e cristalinidade. Pressões demasiadamente elevadas, contudo, destroem cristais menores, o que reduz a cristalinidade e resistência à tração [13].

O ciclo de moldagem do UHMWPE por compressão começa com a aplicação de alta pressão (35-40 MPa) durante período de aproximadamente 5 minutos. A pressão é, então, diminuída ($\sim 15\text{MPa}$) e a temperatura aumentada até aproximadamente 200°C , onde permanece por cerca de 10 minutos. Finalmente, a temperatura é diminuída até a temperatura de recristalização ($90\text{-}140^{\circ}\text{C}$), enquanto a pressão é, novamente, aumentada até aproximadamente 40 MPa [13].

Atualmente, placas moldadas por compressão de GUR 1020 e 1050 são comercialmente produzidas por duas empresas: Orthoplastics, na Inglaterra, e MediTECH, nos Estados Unidos e na Alemanha [24]. Após a moldagem, as placas são cortadas em cilindros ou outras pré-formas que facilitem as operações subseqüentes de usinagem [24].



Figura 2-4: Processo de moldagem por compressão do UHMWPE resultando em uma grande placa polimérica. Fonte: www.exac.com.

Na extrusão por êmbolo, a resina polimérica é alimentada continuamente numa câmara aquecida, onde o êmbolo hidráulico mantém a pressão no fundido, que é forçado através de uma matriz. Além da matriz, a barra de UHMWPE é resfriada. O perfil das barras de UHMWPE extrudado é, tipicamente, cilíndrico, com diâmetro variável de 20 a 80 mm. Este método de consolidação foi desenvolvido na década de 1970, nos Estados Unidos, e dominou o mercado americano no final da década de 1980 [15]. Atualmente, a MediTECH e a Westlake Plastics consolidam resinas GUR 1020 e 1050 por extrusão nos Estados Unidos, e a Orthoplastic, na Inglaterra [24].

A Figura 2-5 mostra um esquema de extrusão do UHMWPE. A resina polimérica (5) flui pelo alimentador (6) até a cavidade cilíndrica (3) da matriz. O pistão (4) se movimenta para a esquerda, comprimindo a resina no canal (3 e 7), enquanto os aquecedores (8) aquecem a resina à temperaturas relativamente altas (180-260°C). O pistão exerce grande pressão e consolida as partículas de polietileno. A barra consolidada de

UHMWPE (9) sai da matriz ainda a temperaturas acima da recristalização; porém, à medida que se distancia da matriz, o polímero se cristaliza [67].

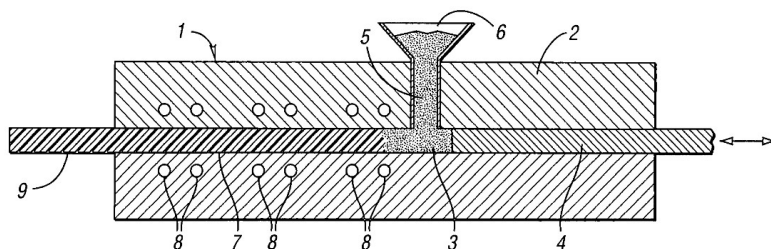


Figura 2-5: Esquema da extrusão por êmbolo do UHMWPE. Fonte: [68].

Tanto a moldagem por compressão, quanto a extrusão por êmbolo são capazes de produzir polietilenos de alta qualidade. As variáveis associadas à extrusão, contudo, são mais complexas e, portanto, mais difíceis de controlar [15]. O perfil de pressões no cilindro de consolidação da extrusora, por exemplo, é função do comprimento, enquanto para placas moldadas, a pressão é constante no molde [15]. Estas diferenças entre métodos de fabricação resultam em diferentes propriedades. Um estudo separou 680 lotes de UHMWPE, em função da resina utilizada e do método de consolidação empregado [24]. Tanto resina, quanto métodos de consolidação apresentaram influência estatisticamente significativa para a resistência ao impacto, tensão de escoamento e resistência à tração, com as peças extrudadas superiores às moldadas; no entanto, estas diferenças não foram substanciais [24]. Em ensaios do tipo *ring-on-disc* (anel-sobre-disco), o UHMWPE moldado apresentou volumes de desgaste menores [69]. Outro estudo concluiu que o método de fabricação pouco influencia nas propriedades de impacto e desgaste [39]. Embora as propriedades mecânicas sejam pouco distintas entre estes dois processos de consolidação, polietilenos moldados por compressão parecem mais resistentes à oxidação que materiais extrudados [15]; possivelmente pela menor exposição ao oxigênio em altas temperaturas. Por isso, componentes moldados começaram a dominar o mercado americano no final da década de 1990.

Os grandes volumes moldados por compressão e o perfil de pressões no cilindro da extrusora representam obstáculos para a obtenção de materiais homogêneos e isotrópicos. Logo, a desvantagem da extrusão e

moldagem por compressão reside na possibilidade da não uniformidade das propriedades na massa compactada.

Um terceiro método de conversão, conhecido como *hot isostatic pressing* (HIP), é amplamente utilizado no processamento de pós metálicos e cerâmicos, produzindo formas com propriedades isotrópicas e com ausência de defeitos e vazios internos [14]. Seu conceito básico é a sinterização de um compactado (Figura 2-6) sob elevadas temperaturas (185-200°C) e a aplicação de uma pressão hidrostática uniforme e equiaxial (25-69MPa) [14]. Apenas a Biomet, da Inglaterra, utiliza este método para finalidades ortopédicas [24].

O último método de conversão é a moldagem por compressão direta (DCM), que consiste em consolidar a resina na forma final desejada, utilizando moldes individuais. Pouca ou nenhuma usinagem é necessária para a obtenção de componentes produzidos por esta técnica; logo, a superfície dos moldados não apresenta marcas de usinagem nas superfícies de articulação [28]. Além disso, maiores pressões de compactação podem ser alcançadas, devido à menor área comprimida em relação às placas moldadas por compressão [24]. Maiores pressões de consolidação são associadas a maior cristalinidade [67], maior tensão de escoamento [13] e módulo elástico [70]. Estudos preliminares atestaram a superioridade da resistência ao desgaste linear de componentes diretamente moldados em relação à componentes usinados [71]. A consolidação por meio da moldagem por compressão ou extrusão precisa ser feita em frequência muito menor para converter uma determinada massa polimérica em comparação com a compressão direta. Portanto os custos associados ao monitoramento da qualidade e produção da moldagem por compressão direta afastou a maior parte dos fabricantes de implantes [24].

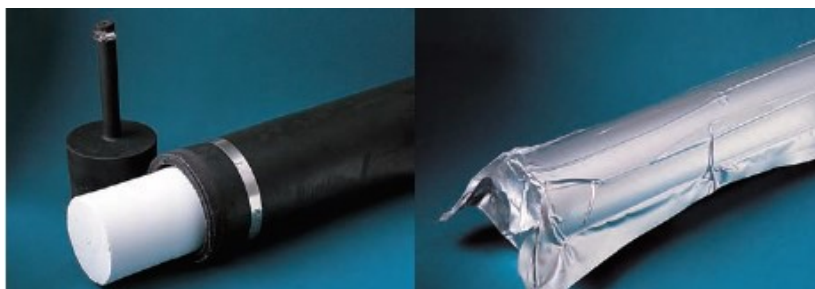


Figura 2-6: UHMWPE compactado à frio (esquerda) e embalado em um laminado (direita) antes de ser submetido à pressão hidrostática à quente. Fonte: [72].

2.6.3 Usinagem da forma final

Geralmente, a usinagem é a última etapa na obtenção da forma final dos componentes de UHMWPE. Mesmo componentes produzidos por compressão direta, normalmente sofrem usinagem para incluírem mecanismos de fixação e de acompanhamento radiológico. Para componentes moldados por compressão convencional e extrusão, no entanto, a usinagem é mais crítica, pois a superfície de articulação é obtida através de torneamento.

Sabe-se que a topografia da superfície polimérica é fator importante no desenvolvimento do processo de desgaste. Os estágios iniciais de desgaste são governados pela remoção de grandes asperezas da superfície do UHMWPE, enquanto o desgaste em longo prazo é governado pela rugosidade da superfície metálica, ou cerâmica, com asperezas de tamanho muito menor [56]. Supõe-se que a rugosidade da superfície polimérica, portanto, afete as taxas iniciais de desgaste, visto que os primeiros estágios de desgaste de articulações ortopédicas são marcados pela remoção das marcas de usinagem nos componentes poliméricos [73].

Pouca informação acerca dos parâmetros da usinagem de componentes ortopédicos está disponível na literatura, pois se tratam de informações confidenciais das grandes fabricantes de próteses. Sabe-se, porém, que a rugosidade da superfície polimérica é função da velocidade de corte, velocidade de avanço e profundidade de corte. Estima-se que as velocidades de corte utilizadas atualmente estejam na faixa entre 3.500 [74] e 12.000 RPM [24], com profundidades de corte entre 0,05 e 1,00 mm e avanços de cerca de 8,5 mm/s [74].

Velocidades de corte maiores produzem danos na camada sub-superficial do polímero, provocando redução na cristalinidade e menores resistências ao desgaste [74]. Contudo, maiores velocidades de corte também resultam em menores rugosidades superficiais do polímero quando a velocidade de avanço é mantida constante. Logo, a área de contato entre polímero e metal aumenta. Isso faz com que a tensão de contato e, conseqüentemente, a taxa de desgaste diminuam [74]. Em suma, um aumento na razão entre velocidade de corte e velocidade de avanço gera melhor resistência ao desgaste do UHMWPE usinado [74].

2.6.4 Esterilização por gás ou por radiação

É imperativo que todos os implantes ortopédicos sejam esterilizados antes da sua utilização, garantindo a ausência de agentes patogênicos, que resultariam em infecções e cirurgias prematuras de revisão.

Desde a introdução do UHMWPE em aplicações médicas, componentes de UHMWPE foram, tipicamente, esterilizados por radiação gama, com doses de 2,5 a 4,0 Mrad, devido à facilidade de uso e vantagem econômica do procedimento [24]. Em meados da década de 1990, quando estudos relacionaram as partículas do desgaste *in vivo* do UHMWPE com a osteólise, os efeitos da radiação gama na estrutura e comportamento mecânico do UHMWPE começaram a ser investigados.

A radiação gama possui energia de cinco ordens de magnitude superior à energia de qualquer ligação de carbono, quebrando as moléculas, tanto das bactérias, quanto do polímero [19]. Portanto, quando o UHMWPE é exposto à radiação gama, radicais livres são formados, assim como em outras poliolefinas. Estes radicais livres podem provocar a reticulação, cisão de cadeias moleculares e formação de novos grupos funcionais, em função da dose de radiação absorvida e da atmosfera na qual a radiação ocorre [75]. Além dos efeitos imediatos da radiação na presença de ar, ocorre uma série de reações químicas, dentre elas a degradação por oxidação [76].

O oxigênio é altamente reativo com estes radicais livres, formando peróxidos, que reagem com uma segunda molécula de polietileno, resultando em outro macro-radical secundário [19], como mostra a Figura 2-7. O processo de degradação oxidativa é, portanto, cíclico, autocatalítico e pode provocar a formação de grupos funcionais do tipo cetonas, alcoóis, ácidos carboxílicos e ésteres, enquanto houver oxigênio disponível para a reação [19], mesmo sem a incidência de radiação adicional. As reações descritas persistem por grandes períodos de tempo, principalmente pela longevidade dos radicais formados, sobretudo nas regiões cristalinas, pela baixa taxa de difusão do oxigênio [76]. Estes radicais estáveis são responsáveis pela oxidação em longo prazo de polietilenos esterilizados por radiação, processo conhecido como envelhecimento pós-irradiação.

Cisões de cadeias, aceleradas pela degradação oxidativa, provocam redução relevante na massa molecular do UHMWPE [19]. Além disso, cadeias menores possuem maior mobilidade e empacotam-se com maior facilidade, resultando em um material com maior cristalinidade e densidade [34]. Essas mudanças estruturais provocam o enrijecimento do UHMWPE e estão associadas a uma redução nas propriedades mecânicas do material, que incluem a diminuição do alongamento na fratura, resistência à tração e tenacidade [17], diminuição da resistência à propagação de trincas [77] e diminuição da resistência à fadiga [33]. Adicionalmente, o módulo elástico aumenta [17], o que provoca aumento das tensões de contato na superfície articulante e, subsequentemente, dimi-

nuição na resistência ao desgaste [78]. A introdução de subprodutos da oxidação também reduz a habilidade do UHMWPE de acomodar deformação plástica na ponta da trinca [79]. Clinicamente, a oxidação impactou negativamente o desempenho de componentes de quadril de UHMWPE, tanto em termos de desgaste, quanto de resistência à fratura [18].

Em virtude dos efeitos indesejáveis da oxidação sobre as propriedades mecânicas do UHMWPE, os fabricantes modificaram seus protocolos de esterilização, incluindo esterilização por radiação gama no vácuo ou em atmosferas inertes, reduzindo a disponibilidade de oxigênio para as reações [24]. Essas abordagens, apesar de reduzirem o potencial de oxidação durante o armazenamento do componente, não eliminam os radicais livres e a oxidação *in vivo* ainda é possível de ocorrer [33]. Oxigênio e outros gases estão presentes no fluido sinovial e reagem com os macro-radicaís presentes no UHMWPE, mesmo em componentes esterilizados por radiação em atmosferas inertes [75].

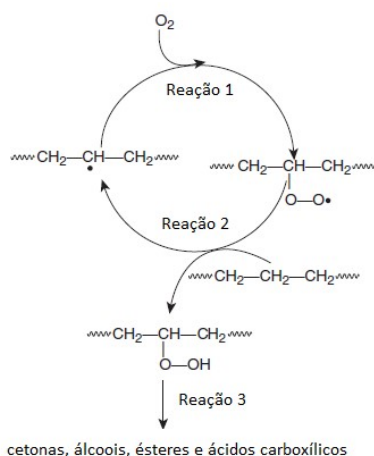


Figura 2-7: Esquema de oxidação do UHMWPE. Fonte: [80].

Métodos não ionizantes de esterilização, como o óxido de etileno (EtO) e plasma gasoso, surgiram como alternativas para a radiação. O gás óxido de etileno forma ligações químicas irreversíveis com bactérias, esporos e vírus, que prejudicam funções essenciais e impedem a reprodução, levando à morte microbiana, porém não reage com o UHMWPE [24]. Procedimentos de esterilização por EtO envolvem a

difusão do gás na superfície do implante por várias horas e um período de aeração, no qual o gás residual difunde para fora do UHMWPE [81].

A menor magnitude da oxidação em componentes esterilizados por gás EtO, em comparação com componentes esterilizados por radiação ao ar, foi confirmada em estudos *in vitro* [19]. Clinicamente, componentes explantados que foram esterilizados por gás apresentaram menores danos superficiais e delaminação do que componentes esterilizados por radiação [82]. No entanto, a esterilização por meio do EtO demanda embalagens especiais, que permitem a penetração de moléculas de óxido de etileno [75]. Atualmente, o EtO é utilizado por grandes fabricantes de próteses como Smith & Nephew, Wright Medical Technology e pela Zimmer, em alguns modelos [24].

A esterilização por gás plasma é um método que se baseia em gás ionizado para a desativação de agentes patogênicos em ciclos de até quatro horas [24]. Além do gás plasma não reagir com o UHMWPE, este método não envolve a utilização de produtos tóxicos ou poluentes e é mais eficiente que o EtO em função do tempo [24]. Atualmente, este método é utilizado pela DePuy Orthopaedics e parcialmente pela Stryker e Zimmer [24].

Procedimentos de esterilização por meio de gás não produzem radicais livres, que oxidariam o polímero durante seu armazenamento, na presença de oxigênio. Porém, estes métodos também não provocam a reticulação do UHMWPE, o que melhora as propriedades de desgaste do componente.

2.6.5 Reticulação química ou por radiação

A reticulação de polímeros (ou *crosslinking*, em inglês) é definida como a união de duas ou mais cadeias moleculares por meio de ligações químicas, conhecidas como ligações cruzadas. A formação de ligações cruzadas no UHMWPE provoca restrição na mobilidade das cadeias moleculares, inibindo o deslizamento entre cadeias e outros mecanismos de deformação plástica [21]. A deformação plástica está associada com a formação de texturas, orientação molecular e mecanismos de desgaste em implantes ortopédicos de UHMWPE [83]. Portanto, a reticulação do UHMWPE melhora sua resistência ao desgaste quando articulada contra ligas metálicas [21]. Já na década de 1970, estudos observaram aumento na resistência ao desgaste de componentes reticulados por altas doses de radiação [37,38].

A formação de ligações cruzadas no UHMWPE pode ocorrer por meio de reações químicas ou radio-químicas [20,84]. Na reticulação

química, é necessária a adição de reagentes químicos que formem ligações químicas entre as moléculas, analogamente à vulcanização das borrachas. Peróxidos e silanos podem ser misturados com a resina polimérica durante a conversão, para a obtenção de UHMWPE reticulado [20,85]. Estes processos não são, contudo, utilizados no processamento do UHMWPE para aplicações médicas [24].

O processo de reticulação empregado na indústria médica, atualmente, consiste em submeter o UHMWPE a doses consideráveis de radiação em atmosferas inertes ou no vácuo. Quando a irradiação se dá na presença de oxigênio, a cisão molecular predomina sobre a reticulação [75]. Quando conduzida em atmosferas inertes, a reticulação predomina sobre a oxidação [84], provocando aumento da massa molecular [80].

A interação dos raios-gama ou feixe de elétrons com o UHMWPE promove a cisão das ligações C-C e C-H, gerando radicais primários e secundários dispersos tanto na fase amorfa, quanto na fase cristalina, Figura 2-8 [87]. Em estudos anteriores, apenas radicais secundários foram detectados [88]. Portanto assume-se que os radicais primários resultantes da Reação 1 (Figura 2-8) possuem baixa mobilidade na estrutura de alta viscosidade do UHMWPE e se recombinam por meio da Reação 2 (Figura 2-8) [80].

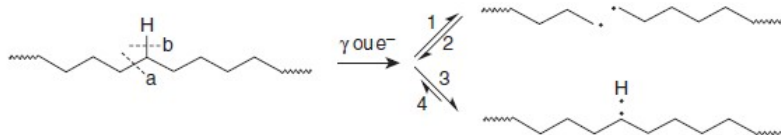


Figura 2-8: Esquema de formação de radicais por irradiação. Fonte: [80].

Por outro lado, o radical de hidrogênio formado pela Reação 3 (Figura 2-8) possui diâmetro diminuto e é capaz de migrar na estrutura do polietileno, reagindo com outros átomos de hidrogênio de forma intra (Reação 5) ou intermolecular (Reação 6), como apresenta a Figura 2-9. A extração intramolecular de hidrogênio é extremamente favorecida, sendo exotérmica ($\Delta H = -288 \text{ kJ/mol}$), resultando em ligações duplas do tipo vinileno e em hidrogênio gasoso, que pode difundir pela massa polimérica [80]. A extração intermolecular é possível, porém não favorecida e resulta em dois macro-radicaís secundários.

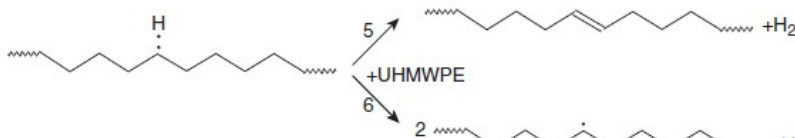


Figura 2-9: Esquema de extração intra e intermolecular do hidrogênio no UHMWPE. Fonte: [80]

A formação de uma ligação cruzada, do tipo H, entre dois macro-radicais secundários (Figura 2-10, Reação 7) é exotérmica ($\Delta H = -313 \text{ kJ/mol}$) e termodinamicamente possível na temperatura ambiente. Entretanto, tal reação é improvável devido ao impedimento estérico³. Modelos da fase cristalina do UHMWPE no estado sólido indicam que a distância mínima entre dois átomos de carbono é de 4 \AA , logo, muito maiores que o comprimento médio de uma ligação C-C ($1,5 \text{ \AA}$) [80]. A ocorrência de ligações cruzadas do tipo H foi descartada para polietilenos irradiados em estado sólido na temperatura ambiente [89,90].

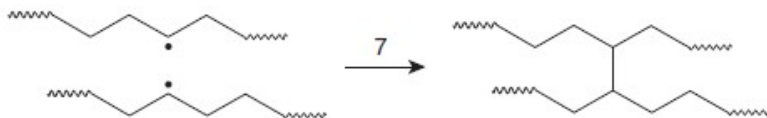


Figura 2-10: Esquema da formação de ligações cruzadas tipo H. Fonte: [80].

O mecanismo primário de reticulação do UHMWPE no estado sólido sob a ação da radiação gama ou feixe de elétrons é a formação de ligações cruzadas do tipo Y [90]. Remanescentes do processo de polimerização do UHMWPE, grupos terminais vinílicos estão dispersos, sobretudo, na fase amorfa do polímero, em quantidades variáveis, em função dos métodos de síntese e das condições de processamento da resina [80]. Estes grupos terminais podem reagir com os radicais secundários formados na Reação 3 de modo análogo à polimerização, dando origem a uma ligação do tipo Y (Figura 2-11) [89]. Na fase amorfa, o UHMWPE contém mais de um grupo terminal por cadeia; portanto, a reação da primeira unidade vinílica resulta em uma ramificação, enquanto as demais resultam em reticulação [87].

³ Estérico: relativo à geometria de uma molécula.

Apesar da impossibilidade de se aumentar a quantidade de grupos terminais vinílicos durante a síntese do UHMWPE, a eficácia de reticulação pode ser melhorada com a adição de reagentes que contêm ligações duplas ou triplas, como etilenos, acetilenos e octadienos [87]. Devido ao impedimento estérico, a reação da Figura 2-11 não é observada com as ligações duplas vinilênicas formadas durante a irradiação [80].

A reticulação é pouco favorecida na fase cristalina do polímero, quando a distância entre as moléculas é maior. Logo, os radicais livres gerados nesta região se estabilizam por meio de reações de transferência de hidrogênio [80] e permanecem aprisionados [75]. Estes radicais livres residuais são precursores da degradação por oxidação e dos seus efeitos indesejados nas propriedades mecânicas do UHMWPE [36].

Diversos estudos *in vitro* [20,39,91] e *in vivo* de curto e médio prazo (2-6 anos) [92,93,94,95,96,97] demonstraram redução significativa (23-95%) do desgaste de dispositivos reticulados em comparação com dispositivos convencionais. A diferença é menor para estudos de menor duração, visto que maior parte da penetração da cabeça no acetábulo durante os seis primeiros meses de uso ocorre devido à deformação por fluência do polietileno, e esta propriedade é pouco afetada pela quantidade de ligações cruzadas [22].

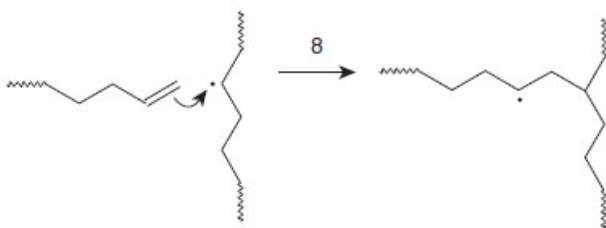


Figura 2-11: Esquema de formação de ligações cruzadas do tipo Y. Fonte: [80].

Além da redução do desgaste, estudos apontaram para a menor incidência de osteólise nos acetábulos reticulados revisados, em comparação aos acetábulos tradicionais [98]. Fato que pode estar relacionado com o aumento da resistência ao desgaste adesivo [55], provocado pela restrição da mobilidade molecular. A Figura 2-12 ilustra um modelo de evolução do desgaste de componentes de UHMWPE convencionais e reticulados.

Antes da implantação, os componentes acetabulares apresentam rugosidade superficial média de até 10 μm , como ilustra a Figura 2-12-A. Durante o serviço *in vivo*, os implantes sofrem o desgaste abrasivo,

previamente discutido no capítulo 2.5, acentuando a rugosidade superficial. No componente convencional, as marcas de usinagem e os arranhões são removidos pelo desgaste adesivo, resultando em partículas sub-micrométricas [55], conforme ilustra a Figura 2-12-B. Nos componentes reticulados, é possível observar a topografia original de usinagem após experimentos de recuperação térmica, indicando aumento na resistência ao desgaste adesivo [55], vide Figura 2-12-C. Reduções ainda maiores na taxa de desgaste (74-78%) e ausência de casos de osteólise foram observadas em estudos de longa duração (8,6-10,5 anos) [97,98,99].

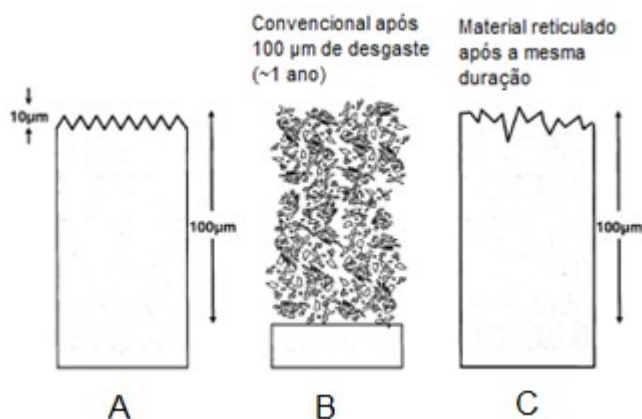


Figura 2-12: Modelo proposto por [55] da evolução da superfície sob desgaste de componentes convencionais (B) e reticulados (C). Fonte: [55].

2.6.6 Embalagem

Ao contrário dos radicais de hidrogênio, os macro-radicais de alquila, formados durante a irradiação, possuem baixa mobilidade e podem permanecer ativos por longos períodos de tempo. Estes macro-radicais reagem com o oxigênio, quando disponível, e formam espécies estáveis de hidroperóxidos, que, na presença de oxigênio, se decompõem continuamente em grupos funcionais que contém carbonilas ($C=O$) [76].

Mesmo se submetidos ao processo de radiação em atmosfera inerte, haverá a formação de macro-radicais estáveis no UHMWPE, que não serão consumidos imediatamente na formação de ligações cruzadas ou

pela extração intramolecular do hidrogênio. Durante a vida de prateleira, componentes esterilizados por radiação gama armazenados em embalagens permeáveis ao oxigênio sofrem degradação oxidativa. Portanto, a capacidade de se evitar a oxidação pós-irradiação depende da habilidade em limitar o acesso de oxigênio ao polímero [102].

O grande número de pesquisas que associam a oxidação pós-irradiação do UHMWPE com a perda de propriedades mecânicas, motivou mudanças nos protocolos de esterilização e, sobretudo, de embalagem. Tipicamente, componentes que serão esterilizados por radiação gama são embalados com materiais que impedem a difusão de oxigênio, com a utilização de filmes vítreos, filmes poliméricos multi-camadas ou filmes metálicos [102]. No interior da embalagem, se produz uma atmosfera de vácuo parcial ou de gases inertes, como nitrogênio e argônio [24].

Estudos mostraram que os sistemas contemporâneos de embalagens são eficazes em minimizar a oxidação pós-irradiação durante a vida de prateleira em longo prazo [102]. Componentes em embalagens com filmes metálicos e *blisters* multicamada atingiram índices de oxidação até dez vezes menores que componentes embalados em recipientes permeáveis ao ar [102]. A penetração da cabeça femoral⁴ *in vivo* é substancialmente mais baixa em componentes esterilizados em atmosfera inerte com barreira gasosa, resultando em maiores taxas de “sobrevivência” do componente acetabular [103].

2.6.7 Tratamentos para extinção de radicais após irradiação

Oxigênio e outros gases estão presentes no fluido sinovial [104], líquido encontrado nas cavidades articulares. Mesmo evitando-se a oxidação durante vida de prateleira, os macro-radicais formados durante a irradiação permanecem no polímero e, portanto, a oxidação *in vivo* ainda é possível [33]. Estudos confirmaram que componentes esterilizados por radiação gama, mesmo sob condições de oxigênio reduzido, podem oxidar *in vivo* [105,79]. Supõe-se que a cabeça femoral inibe o acesso de fluidos corporais à superfície de contato do acetábulo polimérico; portanto as regiões de maior oxidação *in vivo* são as bordas do componente, onde foi observado delaminação e outros efeitos da degradação oxidativa [105].

Por esta razão, a primeira geração de componentes reticulados de UHMWPE, introduzida na década de 1990, empregou tratamentos tér-

⁴ A penetração da cabeça femoral no acetábulo é provocada pela diminuição da espessura do componente polimérico.

micos após a irradiação para extinguir ou reduzir os radicais livres residuais [33]. O objetivo destes tratamentos térmicos é aumentar a mobilidade das macro-moléculas poliméricas e, portanto, aumentar a probabilidade dos radicais de cadeias adjacentes de reagirem e formarem novas ligações cruzadas, reduzindo o nível de radicais residuais [75].

Dois tratamentos foram empregados na primeira geração comercial de componentes reticulados de UHMWPE: a refusão e o recozimento [33]. A refusão (*remelting*) é conduzida acima da temperatura de fusão (aprox. 150°C), enquanto o recozimento (*annealing*) ocorre abaixo desta temperatura. Ambos os tratamentos preservam o ganho no aumento da resistência ao desgaste provocado pelas ligações cruzadas [23], visto que ligações primárias não são destruídas na fusão do polímero. A principal diferença entre os procedimentos é que a refusão destrói as regiões cristalinas originais do polímero e, por conseguinte, afeta algumas propriedades mecânicas do polímero. Teor de cristalinidade [20], tensão de escoamento, resistência à fadiga [23] e resistência à propagação de trincas [106] são algumas das propriedades prejudicadas pelo efeito da reticulação seguido da refusão.

O recozimento, em comparação com a refusão, não funde completamente os cristais originais da microestrutura do polímero, melhor preservando suas propriedades mecânicas [23,106]. De fato, foi observado aumento da cristalinidade e da espessura das lamelas após o recozimento [23]. No entanto, alguns dos radicais presentes nas regiões cristalinas não são extintos, tornando estes materiais suscetíveis à oxidação *in vivo*.

Em face da crescente preocupação acerca da manutenção das propriedades mecânicas após a reticulação, sobretudo da resistência à propagação de trincas, e da extinção dos radicais presentes na fase cristalina do polímero, uma segunda geração de UHMWPE reticulados foi desenvolvida. Os métodos investigados foram deformação mecânica [40], recozimento sequencial [41] e incorporação de vitamina E [25]. A deformação mecânica orienta os planos cristalinos em relação aos eixos principais de aplicação de tensão [107] e aumenta o alinhamento e densidade de “enroscamentos” moleculares (*tie molecules*) na fase amorfa do polietileno [108]. Após a deformação mecânica no estado sólido, pesquisadores detectaram concentração 90% menor de radicais livres no UHMWPE e estabilidade oxidativa depois de quatro semanas de envelhecimento acelerado [40]. Atualmente, o fabricante Biomet Inc. emprega este método de extinção de radicais, permitindo altos níveis de reticulação sem sacrificar suas propriedades mecânicas ou aumentar o risco de oxidação [109].

O recozimento sequencial consiste em submeter o material a múltiplos ciclos de baixas doses de radiação e recozimentos. Este processo baseia-se no princípio de que menores doses por ciclo criarão menor número de radicais livres e que, portanto, as etapas de recozimento serão mais efetivas em extingui-los [33]. Pesquisadores observaram 60% de redução no desgaste de materiais recozidos sequencialmente em comparação a materiais recozidos da primeira geração em testes de simulação de quadril [41]. Mais recentemente, estudos de componentes explantados comprovaram a redução no desgaste linear *in vivo* (58%) [110] e redução no índice de oxidação [42] em relação a componentes da primeira geração. Contudo, pesquisas também atestaram a ocorrência de oxidação *in vivo* deste tipo de componente após até quatro anos de uso [111,112]. Atualmente, a fabricante Stryker Orthopaedics utiliza este procedimento em um de seus produtos.

A principal função fisiológica da vitamina E (α -tocoferol) é reagir com radicais livres nas membranas celulares e proteger ácidos graxos poli-insaturados da degradação oxidativa [25]. Acredita-se que as reações de oxidação do polietileno ocorrem com mecanismos semelhantes ao dos lipídios [113]. Por isso, no início dos anos 2000, pesquisadores começaram a incorporar a vitamina no UHMWPE reticulado, para que reagisse com os radicais livres residuais, protegendo o polímero da degradação oxidativa. De fato, o UHMWPE estabilizado com vitamina E mostrou-se mais resistente à oxidação que os UHMWPE irradiados convencionais em testes de envelhecimento acelerado [87,114].

A vitamina E pode ser misturada à resina polimérica antes da consolidação, seguida pela reticulação. Apesar de proteger o polímero da oxidação durante a irradiação, estudos apontam para a redução da eficiência da reticulação com a presença da vitamina E [115]. A incorporação da vitamina E também pode ocorrer por difusão, após as etapas de reticulação. Desta maneira, a eficiência da reticulação não é afetada pela presença do antioxidante; porém o polímero fica vulnerável à oxidação durante a irradiação e armazenamento, até a incorporação da vitamina E [113]. Além disto, uma etapa de homogeneização precisa ser adicionada para garantir a uniformidade do antioxidante em componentes espessos.

A resistência mecânica e à fadiga do UHMWPE reticulado estabilizado com vitamina E se mostrou superior ao de materiais refundidos [25]. Além disso, as propriedades mecânicas dos materiais estabilizados pela vitamina E foram preservadas após envelhecimento acelerado, enquanto deterioraram para materiais reticulados convencionais [115]. A redução no desgaste dos polietilenos reticulados com incorporação de

vitamina E foi comparável ao dos materiais reticulados e refundidos [91]. Atualmente fabricantes como Biomet Inc. e Zimmer Inc. comercializam componentes com vitamina E incorporada.

2.7 Técnicas de caracterização do UHMWPE

As técnicas geralmente empregadas para caracterizar o UHMW-PE se separam entre procedimentos normalizados e não normalizados.

2.8 Técnicas normalizadas

As técnicas normalizadas se dividem entre normas especificativas e normas não-especificativas. As normas especificativas estabelecem requisitos para as propriedades que são obtidas por meio das técnicas descritas. Além disso, as técnicas normalizadas se aplicam ao UHMW-PE na forma de resina polimérica (material particulado) ou em produtos semi-acabados a partir da resina. A Tabela 2-3 reúne as propriedades obtidas por meio de técnicas normalizadas especificativas para o UHMWPE em pó e formas fabricadas para implantes cirúrgicos.

Tabela 2-3: Técnicas normalizadas especificativas do UHMWPE para implantes cirúrgicos.

Propriedade	ASTM	ISO	Forma
Viscosidade intrínseca	D4020	1628-3	Pó
Viscosidade extensional	D4020	11542-2	Pó
Teor de cinzas	-	3451-1	Pó
Densidade	D792 e D1505	1183-1	Fabricada
Resistência à tração	D638	527-1	Fabricada
Tensão de escoamento	D638	527-1	Fabricada
Resistência ao impacto Izod	F648	-	Fabricada
Resistência ao impacto Charpy	-	1152-2	Fabricada
Elongamento na ruptura	D638	527-1	Fabricada

As normas não-especificativas apenas descrevem os procedimentos experimentais utilizados para determinar certa propriedade. Ou seja, não estabelecem limites normativos para as propriedades avaliadas. A

Tabela 2-4 reúne propriedades avaliadas técnicas normalizadas não-especificativas para o UHMWPE e seus produtos. As técnicas mais relevantes para este trabalho serão descritas em detalhe nos capítulos seguintes.

Tabela 2-4: Técnicas normalizadas não-especificativas do UHMWPE para implantes cirúrgicos.

Propriedade	ASTM	ISO
Índice de oxidação	F2102	5834-4
Índice de trans-vinileno	F2381	-
Envelhecimento acelerado	F2003	5834-3
Cristalinidade e ponto de fusão	F2625	-
Razão de inchamento	D2765	-

2.8.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia por infravermelho baseia-se na mudança de momento de dipolo elétrico de moléculas, ou ligações químicas pela interação com a radiação infravermelha. Os átomos, nas moléculas, podem se movimentar uns em relação aos outros, descrevendo movimentos denominados vibrações atômicas. Estes movimentos vibracionais das ligações químicas podem ser representados em termos de níveis discretos de energia quantizada [116]; portanto, cada vibração de uma ligação química está associada a uma energia específica, que corresponde a um determinado número de onda. Um espectro de infravermelho é obtido pela passagem ou reflexão de ampla faixa de radiação infravermelha de uma amostra. A fração da radiação absorvida em um número de onda particular indica a quantidade de ligações do tipo correspondente na amostra.

Espectros de infravermelho são sensíveis à conformação e empacotamento de cadeias moleculares; portanto, podem ser explorados para caracterizar polímeros semicristalinos em termos de sua cristalinidade [117]. Uma das publicações pioneiras acerca do assunto descreveu relação linear entre o pico em 1897 cm^{-1} do espectro de infravermelho de um polietileno com seu grau de cristalinidade determinado por raios-x [118]. Segundo os mesmos autores [118], a cristalinidade de uma amostra é definida por:

$$(2.1) \quad Xc_1 = \frac{A_c/A_a}{A_c/A_a + a_c/a_a}$$

Nesta equação, A_a e A_c são as absorbâncias e a_a e a_c são as absortividades das bandas características das regiões amorfas (1303 cm^{-1}) e cristalinas (1897 cm^{-1}) respectivamente. A absortividade das bandas é função da densidade do polietileno (grau de cristalinidade) e do número de ramificações.

2.8.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica da calorimetria exploratória diferencial é amplamente utilizada para a medição da entalpia de transições térmicas de primeira (p. ex. fusão) e de segunda ordem (p. ex. transição vítrea). Esta técnica consiste em submeter uma pequena amostra do material investigado e um material ou substância de referência (geralmente o ar) a uma curva térmica controlada em um forno com atmosfera controlada.

Amostra e referência são mantidas em temperaturas iguais, durante aquecimento e resfriamento. Quando a amostra investigada sofre uma transformação de fase, como a fusão cristalina (endotérmica), ela necessitará de maior quantidade de calor para se manter em determinada temperatura do que a referência. Haverá, então, um fluxo de calor entre referência e amostra. Este fluxo de calor é registrado em função da temperatura da amostra.

A curva com o registro do fluxo de calor versus a temperatura exibirá quaisquer transições térmicas e transformações de fase que ocorra naquela faixa de temperatura. No caso do estudo de polímeros, além da fusão cristalina é possível analisar a transição vítrea, cristalização e fenômenos de oxidação (quando a atmosfera utilizada é apropriada). A temperatura de transição vítrea do UHMWPE é cerca de -150°C , portanto, exige a utilização de nitrogênio líquido para o resfriamento do material.

A fusão cristalina do polímero resulta em um pico endotérmico no gráfico do fluxo de calor em função da temperatura. A área deste pico corresponde à entalpia de fusão da porção cristalina daquele polímero. A entalpia de fusão é normalizada em função da massa da amostra. O valor de entalpia de fusão específico pode ser comparado a um polímero totalmente cristalino do mesmo tipo, para determinar o teor cristalino da amostra.

2.8.3 Ensaio de inchamento (*Swell*)

O ensaio de inchamento consiste em imergir uma amostra de polímero num solvente adequado, aquecido por tempo suficiente para que penetre na sua estrutura, de maneira que provoque um aumento de mas-

sa e volume. As ligações cruzadas diminuem o volume livre entre as moléculas de polímero, bem como aumentam a rigidez da estrutura molecular. Logo, a quantidade de solvente absorvida durante a imersão é inversamente proporcional à quantidade de ligações cruzadas.

2.9 Técnicas não-normalizadas

2.9.1 Análise de embalagens

O documento normativo disponível (ISO 11607-1) abrange as propriedades da embalagem que se relacionam com a capacidade de manter a condição estéril das próteses. A difusividade ao oxigênio, no entanto, não é abordada na literatura normativa.

A composição da atmosfera na qual os componentes são processados e armazenados é determinante para o nível de oxidação que apresentarão em uso. Quando submetidos à radiação em atmosferas inertes e embalados com materiais que impedem a difusão do oxigênio, os componentes tendem a apresentar menores índices de oxidação [102]. Na presença de oxigênio (embalagens permeáveis ao oxigênio), componentes irradiados estão sujeitos à oxidação durante o armazenamento (*shelf-life*) e uso (*in vivo*) [75].

2.9.2 Microscopia ótica de transmissão

As estruturas lamelares do UHMWPE possuem cerca de 30 nm de espessura [23]. Apesar da impossibilidade de analisar a estrutura molecular do polímero por meio da microscopia ótica, é possível avaliar a qualidade da sua consolidação. A resina de UHMWPE consiste de aglomerados de pequenas partículas poliméricas. Quando consolidado adequadamente, as moléculas desses aglomerados interpenetram aglomerados adjacentes, formando uma única estrutura contínua. A alta viscosidade do UHMWPE, mesmo nas altas temperaturas de processamento, cria dificuldades na consolidação do polímero. Neste caso, é possível, sob condições específicas, observar a estrutura granular do pó polimérico utilizado no seu processamento.

A consolidação do UHMWPE é governada pelo mecanismo da autodifusão, no qual as cadeias poliméricas de partículas adjacentes interpenetram umas às outras [24]. Este mecanismo é promovido pela proximidade entre as interfaces e pela mobilidade das moléculas [72]. Defeitos de consolidação ocorrem quando o UHMWPE é mantido por tempo insuficiente sob altas pressões e temperaturas, de modo que suas cadeias não conseguem migrar além dos contornos de partícula. Com a

evolução dos métodos de fabricação, sobretudo o abandono da utilização do estearato de cálcio, dificilmente se encontram contornos de grão e materiais bem consolidados, como ilustrado na Figura 2-13.

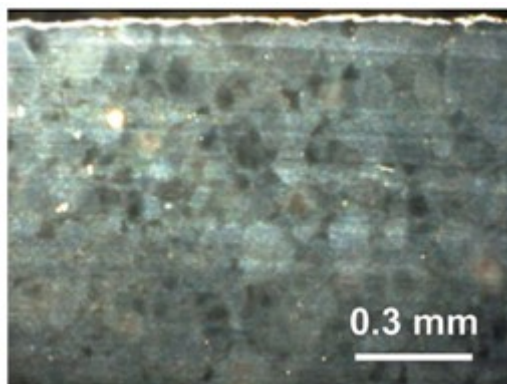


Figura 2-13: Micrografia ótica de um componente consolidado de UHMWPE.

Fonte: [70].

2.9.3 Ressonância de *spin* eletrônico

A ressonância de *spin* eletrônico (ou ressonância paramagnética eletrônica) se baseia no fenômeno físico da absorção e re-emissão de radiação eletromagnética pelos elétrons em um campo magnético. É uma técnica detecta elétrons desemparelhados, que, em geral, representam radicais livres em compostos orgânicos, tais quais os polímeros. Esta técnica é utilizada na determinação da concentração de radicais livres formados pela irradiação do UHMWPE [119].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises realizadas neste trabalho contemplam as técnicas de espectroscopia de infravermelho, calorimetria diferencial, inchamento, microscopia ótica de transmissão e densidade.

3.1 Amostragem e designação dos componentes

Seis (6) modelos de inserto acetabular de UHMWPE foram utilizados neste trabalho. A designação dos modelos analisados, seus respectivos códigos e os métodos de esterilização indicados na embalagem estão na Tabela 3-1. Três (3) insertos de cada modelo foram analisados. Os insertos se encontravam no estado acabado, sem uso anterior e dentro das suas embalagens originais, ainda lacrados. A Figura 3-1 mostra um dos insertos acetabulares após a retirada da embalagem. As partes metálicas e os acessórios acrílicos foram removidos para a realização das análises.

Tabela 3-1: Designação dos grupos de insertos utilizados.

Grupo	Código	Procedência	Esterilização
01	OA	Nacional	EtO
02	LA	Importada	EtO
03	MA	Nacional	Gama
04	ZA	Importada	Gama
05	SA	Importada	Gama
06	BA	Nacional	EtO



Figura 3-1: Imagem representativa de um componente acetabular fora da embalagem (BA).

Para a realização de todas as análises descritas neste trabalho foi necessário retirar e preparar amostras a partir dos produtos acabados. Por meio de uma furadeira de bancada com serra copo de 13mm de diâmetro, três cilindros foram retirados de cada acetábulo, conforme ilustra a Figura 3-2. Um correspondente ao centro do acetábulo (denominado 0°), um correspondente à parede lateral do acetábulo (90°) e um intermediário (45°). As regiões extraídas foram selecionadas de modo a abranger o maior volume possível dos componentes.

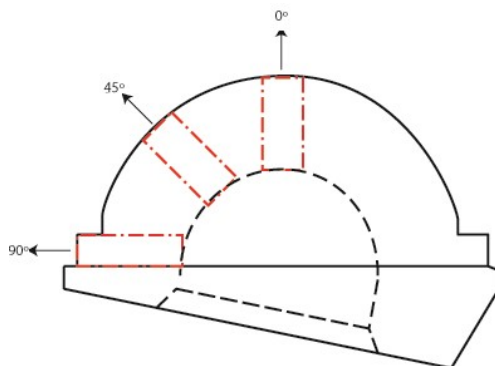


Figura 3-2: Esquema representativo para a retirada das amostras de todos os acetábulos. Em vermelho estão os cortes realizados no implante, com sua respectiva designação (0 , 45 e 90°).

3.2 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) foi utilizada para a medição de índice de oxidação, índice de trans-vinileno e cristalinidade nos acetábulos das seis marcas. Três implantes de cada marca foram utilizados. Cinco amostras por região foram utilizadas, totalizando 45 análises por marca ($n=3 \times 3 \times 5=45$).

Os cilindros de UHMWPE extraídos de cada acetábulo foram embutidos em parafina, sobre o dispositivo que se encaixa no micrótomo. As amostras embutidas foram fatiadas por meio de um micrótomo Radical RMT-45 de lâmina metálica, produzindo filmes poliméricos de aproximadamente $150 \mu\text{m}$ de espessura. Com este ensaio, desejou-se investigar se os cilindros retirados de diferentes locais do acetábulo

possuem características distintas entre si. Os filmes foram analisados no modo de transmissão em um espectrômetro *PerkinElmer Frontier*.

As análises foram realizadas em três etapas, com objetivo de verificar o envelhecimento em prateleira. A primeira amostra de cada modelo (denominada amostra “A”) foi ensaiada com 22 meses de tempo de prateleira. A segunda (“B”) e a terceira (“C”) amostras foram testadas após 30 e 32 meses de prateleira, respectivamente.

3.2.1 Repetitividade da medição do IOX e TVI

A repetitividade das medições da espectroscopia de infravermelho foi calculada para avaliar a precisão da técnica utilizada. Uma amostra aleatória foi selecionada e seus índices de oxidação e trans-vinileno foram medidos dez vezes em sequência, pelo mesmo operador. A repetitividade é calculada segundo a Equação 3.1.

$$(3.1) \quad Re = \sqrt{\frac{S^2}{n-1}} \cdot t$$

Nesta equação, S^2 é a variância do índice de interesse na amostra, n é o número de medições da amostra e t é o coeficiente “t” de Student para $\alpha=0,05$ e $n-1$ graus de liberdade.

3.2.2 Índice de oxidação

Os índices de oxidação foram determinados para avaliar o grau de oxidação apresentados pelos acetábulos investigados. Conforme a norma ASTM F2102 [120], trinta e duas (32) leituras foram coletadas por espectro, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . O índice de oxidação (IOX) foi calculado pela razão entre a área da região de absorção da ligação dupla entre um átomo de carbono e um átomo de oxigênio (C=O ou carbonila) com vibrações na região de 1720 cm^{-1} , pela área do pico de referência em torno de 1370 cm^{-1} , que corresponde ao movimento de deformação simétrica da metila. A Figura 3-3 mostra um exemplo de espectro, evidenciando os picos de interesse. Em amostras poucos oxidadas, o cálculo da área correspondente a ligações carbono-carbono é especialmente sensível aos limites de integração escolhidos pelo operador. Exemplos de espectros de FTIR e as áreas integradas estão inseridas no Apêndice A.

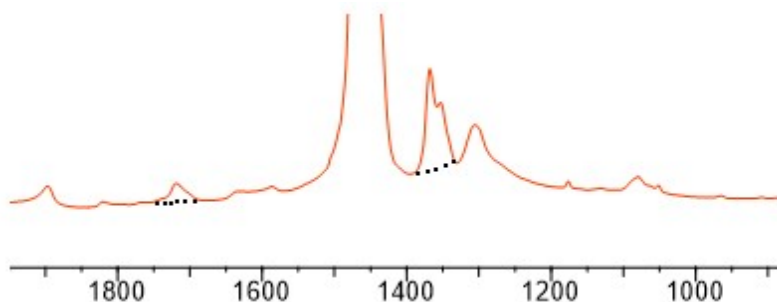


Figura 3-3: Exemplo de espectro de infravermelho do UHMWPE com as regiões de interesse para o IOX em evidência (a área de 1720 cm^{-1} à esquerda e a área de 1370 cm^{-1} à direita).

3.2.3 Índice de trans-vinileno

Os índices de trans-vinileno foram calculados para avaliar a dose de radiação absorvida pelos materiais analisados durante suas cadeias de processamento. Conforme a ASTM F2381 [121], 32 leituras foram coletadas por espectro, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . O índice de trans-vinileno (TVI) é a razão entre a área do pico centrado em 965 cm^{-1} (que corresponde à ligação trans-vinílica entre dois carbonos) pela área do pico referência em torno de 1370 cm^{-1} . Exemplos de espectros estão no Apêndice B.

3.2.4 Cristalinidade por FTIR

A cristalinidade obtida por FTIR foi calculada através da Equação 2.1. Os resultados obtidos por esta técnica foram comparados aos calculados por meio de DSC, o que permitiu avaliar sua exatidão e usabilidade na determinação do teor de cristalinidade de produtos acabados de UHMWPE.

3.3 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada para determinar a cristalinidade e a temperatura de fusão das seis marcas de inserto acetabular descritas anteriormente. Nesta técnica, a amostra e uma referência são mantidas a temperaturas quase idênticas, enquanto são aquecidas e resfriadas. A diferença na quantidade de calor necessário para provocar mudanças de temperatura entre amostra e referência é registrada em função da temperatura.

Três amostras por acetábulo ($n=9$ para cada modelo) foram preparadas a partir dos filmes finos utilizados para o FTIR, que foram cortados com uma lâmina afiada em segmentos com massa entre 3 e 4 mg [122], pesados e selados em recipientes de alumínio. Tomou-se cuidado para que as lâminas escolhidas representassem o interior da espessura do acetábulo, visto que a etapa da usinagem pode modificar a estrutura molecular e cristalinidade do polímero [123].

As amostras foram analisadas por meio do equipamento *Perkin Elmer DSC 6000*, aquecendo a partir da temperatura ambiente até 200°C a uma taxa de aquecimento (e resfriamento) de 10°C/min, conforme a ASTM 2625 [121]. Um ciclo adicional de resfriamento e aquecimento foi realizado para todas as amostras com a mesma taxa de variação de temperatura.

3.3.1 Repetitividade da medição da temperatura de fusão e cristalinidade

A repetitividade das medições de temperatura de fusão e cristalinidade foi calculada para avaliar a precisão da técnica utilizada. Uma amostra aleatória foi selecionada e sua temperatura de fusão e teor de cristalinidade foram medidas seis vezes em sequência, pelo mesmo operador. A repetitividade foi calculada segundo a Equação 3.1.

3.3.2 Cristalinidade do primeiro ciclo de aquecimento

As informações obtidas no primeiro ciclo de aquecimento do UHMWPE são utilizadas para a avaliação da estrutura cristalina do polímero, no estado em que seria implantado. A cristalinidade da amostra é obtida pela integração do pico endotérmico de fusão no ciclo de aquecimento, que resulta na entalpia de fusão em Joules (J). Normaliza-se este valor pela massa da amostra em gramas (g). O percentual de cristalinidade é calculado dividindo a entalpia de fusão normalizada pela entalpia de fusão de um polietileno 100% cristalino (289,3 J/g [125]). A faixa de integração utilizada neste trabalho foi de 60 a 160°C, permitindo a comparação com trabalhos de pesquisadores considerados importantes [91,126]. A Figura 3-4 mostra uma curva de aquecimento obtida por DSC, a faixa de integração utilizada e os valores de ponto de fusão, área e entalpia de fusão.

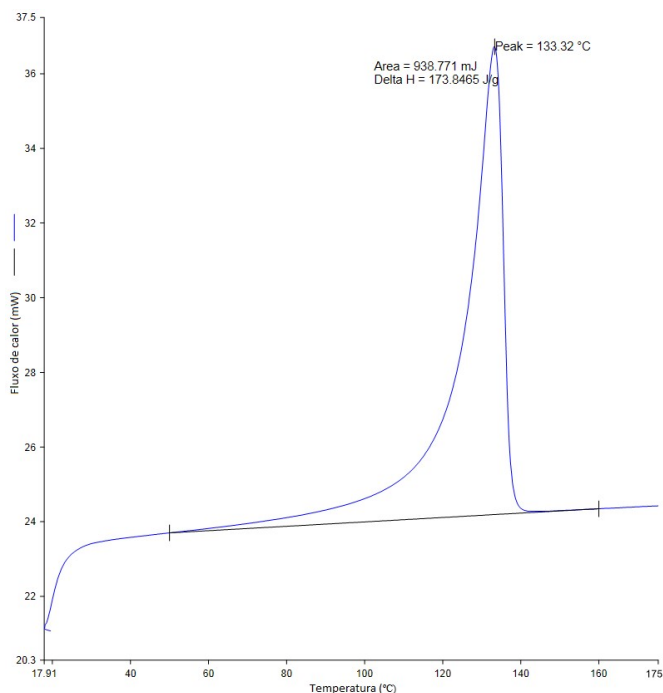


Figura 3-4: Imagem representativa de uma curva de aquecimento para uma amostra de UHMWPE (BA-A).

3.3.3 Cristalinidade do segundo ciclo de aquecimento

A cristalinidade do segundo aquecimento é obtida pelo mesmo método da primeira cristalinidade, ou seja, pela integração do pico endotérmico de fusão no segundo ciclo de aquecimento, normalizado pela massa da amostra e dividido a pela entalpia de fusão de um polietileno 100% cristalino (289,3 J/g [125]). As informações obtidas no segundo ciclo de aquecimento podem ser utilizadas para investigar a qualidade da resina utilizada, visto que o histórico termo-mecânico dos implantes é apagado durante o resfriamento do primeiro ciclo [122].

3.3.4 Temperatura de fusão

A temperatura da fusão cristalina do polímero fornece informações acerca da espessura dos cristais ou lamelas, que está associada ao método de esterilização empregado. A temperatura de fusão em graus

Celsius foi obtida no ponto máximo do pico endotérmico de fusão. A temperatura de fusão do UHMWPE está intimamente relacionada à espessura lamelar da região cristalina por meio da equação de *Thomson-Gibbs*:

$$(3.2) \quad T_f = T_{fo} \left(1 - \frac{2\sigma}{L_c \Delta H_m^o} \right)$$

Nesta equação, T_f é a temperatura de fusão do polímero, T_{fo} é o ponto de fusão de um polietileno perfeitamente cristalino, σ é a energia específica superficial, ΔH_m^o é a entalpia de fusão do polietileno perfeitamente cristalino e L_c é a espessura lamelar. A espessura lamelar foi estimada considerando $T_{fo}=145,7^\circ\text{C}$, $\sigma = 93 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ e $\Delta H_m^o = 289,3 \text{ J/g}$ [127].

3.4 Ensaio de inchamento (*Swell*)

O ensaio de inchamento foi realizado em todos os grupos de inserts de modo a determinar suas razões de inchamento. Três amostras por fabricante foram analisadas (n=3) conforme a norma ASTM D2765, método C [128]. Os espécimes foram cortados com lâmina afiada até atingirem $0,500 \pm 0,020 \text{ g}$ de massa, mensurados com balança Shimadzu AUW220D. Os espécimes, já pesados, são submergidos em xileno a $110,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (controlada por termômetro de imersão) por 24 horas. As amostras foram, então, retiradas do banho de imersão, o excesso de solvente nas superfícies foi removido e a amostra inchada foi pesada. Finalmente, os espécimes foram colocados numa estufa à vácuo à 100°C , até que todo o xileno fora removido e pesadas novamente.

A Figura 3-5 mostra a dependência da razão de inchamento observada em função da dose de radiação gama absorvida para uma mesma resina. A razão de inchamento também pode ser afetada pelo número de enroscamentos moleculares, que é diretamente associado à massa molecular do polímero [64]. Em outras palavras, resinas de maior massa molecular (GUR1050) apresentam razões de inchamento menores que resinas de menor massa molecular (GUR1020), mesmo que as suas densidades de reticulação sejam iguais [39].

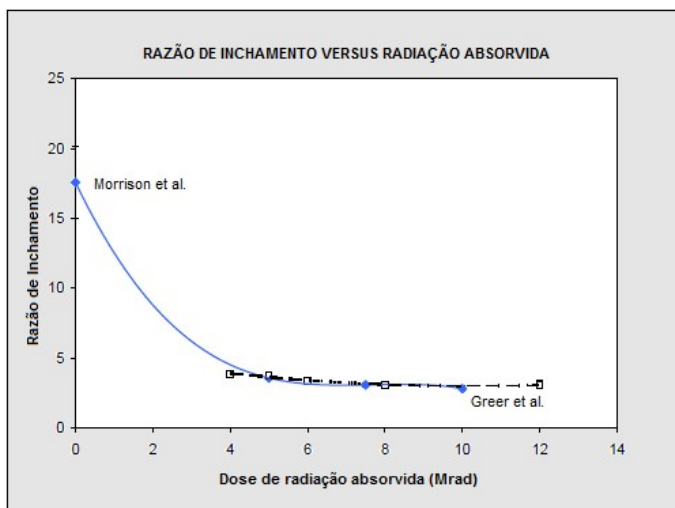


Figura 3-5: Razão de inchamento para a resina GUR1020 moldada por compressão no estado virgem e irradiada a várias doses e refundida. Fonte: [137].

3.4.1 Repetitividade da medição de inchamento

A repetitividade da medição da razão de inchamento foi calculada com objetivo de avaliar a precisão desta técnica. Uma amostra foi selecionada aleatoriamente e sua razão de inchamento medida três vezes. A repetitividade foi calculada conforme a Equação 3.1.

3.4.2 Razão de inchamento

A razão de inchamento é a razão entre o volume da amostra polimérica no estado inchado e o volume original da amostra. Este parâmetro permite a identificar a presença de ligações cruzadas em hidrocarbonetos e estimar seus teores de reticulação. É possível obter esta propriedade por meio da Equação 3.3.

$$(3.3) \quad \text{Razão de inchamento} = \left[\frac{(w_g - w_o)}{(w_o - w_e)} \right] K + 1$$

Nesta equação, w_g é a massa do espécime após o período de imersão, w_o é a massa original do polímero, w_e é a massa do espécime após a etapa de secagem e K é a razão da densidade do polímero pela do sol-

vente à temperatura de imersão, que é aproximadamente 1,17 [128] neste caso.

3.5 Análise das embalagens

Para determinar suas composições químicas, as embalagens dos componentes foram submetidas a ensaios de espectroscopia de infravermelho e calorimetria exploratória diferencial. Por meio dos pontos de fusão e comparação de espectros é possível apontar qual material foi utilizado na sua fabricação e se representa barreira gasosa. As curvas de FTIR e DSC estão inseridas no Apêndice C.

3.6 Microscopia ótica de transmissão

A microscopia ótica de transmissão do UHMWPE foi realizada para avaliar a qualidade da consolidação da resina nos produtos acabados de UHMWPE. Filmes finos de até 100 μm dos inserts poliméricos foram analisados por meio de microscopia ótica de transmissão, sob magnificação de 100x com um microscópio Nikon E-200.

3.7 Densidade pelo princípio de Arquimedes

A densidade foi determinada por flutuabilidade, por um laboratório terceirizado, nos dezoito (18) acetábulos, segundo a norma técnica ASTM D792-13 [130]. A densidade do UHMWPE é função da sua massa molecular, cristalinidade e quantidade de defeitos de consolidação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 4-1 ilustra o efeito das características dos implantes nos índices de oxidação. Observa-se que a marca (ou fabricante) do acetábulo possui grande influência no IOX (p -valor $< 0,001$) e que o acetábulo (ou amostra) também apresenta efeito considerável (p -valor = 0,01). Para todos os modelos e amostras, a posição do cilindro na amostra (0, 45 ou 90°) não influenciou no resultado do IOX (p -valor = 0,46) nem do TVI (p -valor = 0,64). Este resultado sugere que existe boa homogeneidade da distribuição de radicais livres no volume do componente acetabular.

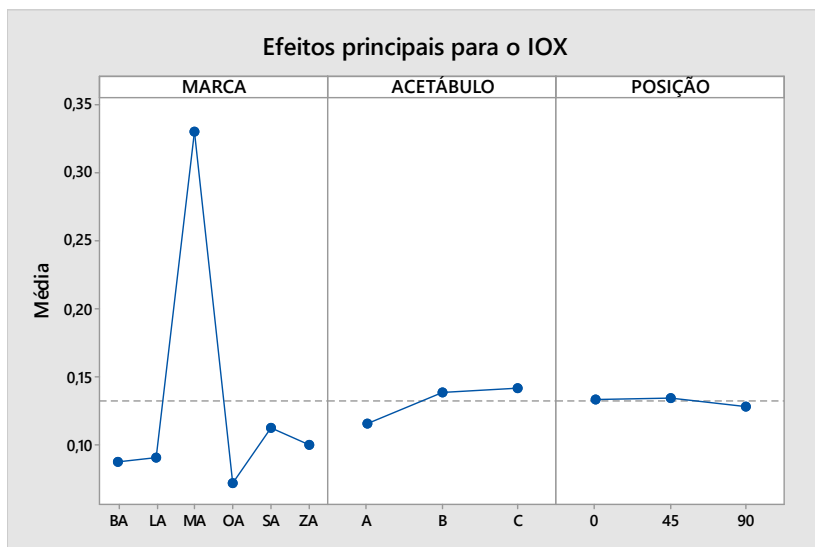


Figura 4-1: Efeitos principais para o índice de oxidação (calculado por análise de variância).

As médias de cada modelo foram calculadas com base em quarenta e cinco (45) medições. Os intervalos de confiança ($\alpha = 0,05$) de cada média amostral também foram calculados.

4.1.1 Repetitividade da medição do IOX e TVI

Para uma amostra escolhida aleatoriamente, o cálculo da repetitividade para dez (10) medições resultou em 0,0016 para o índice de oxidação e 0,0018 para o índice de trans-vinileno. Estes valores representam 0,68% e 9,11% da média do IOX e TVI respectivamente, como mostra a Tabela 4-1. A repetitividade relativa obtida para o IOX é inferior à contida na ASTM F2102, que é de 7,2%, demonstrando grande qualidade dos resultados obtidos neste trabalho. Por se tratar de um pico de intensidade pequena, a repetitividade relativa à média do TVI apresentou valor superior ao de IOX, no entanto, estão próximos da repetitividade normativa para o IOX (a norma que diz respeito ao TVI não disponibiliza estudos de repetitividade).

Tabela 4-1: Valores de repetitividade das medições de IOX e TVI.

Índice	Repetitividade	Repetitividade relativa à média
IOX	0,0016	0,68%
TVI	0,0018	9,11%

4.1.2 Índice de oxidação

Os índices de oxidação dos modelos investigados e seus respectivos intervalos de confiança ($\alpha=0,05$ e $n=45$) estão expostas na Figura 4-2. As linhas vermelhas correspondem à faixa típica de IOX para componentes de UHMWPE não-implantados, ainda dentro da data de validade [19,127]. É possível observar que, exceto o modelo MA, todos os outros modelos apresentaram valores não só dentro desta faixa típica (0,07-0,23) para próteses virgens, como, também, próximos do limite inferior (0,07-0,12).

Segundo relatado na literatura, componentes com índices de oxidação inferiores a 0,20 são aceitáveis, enquanto componentes com índices acima de 0,50 representam grande risco de falharem *in vivo* por causa da degradação oxidativa [131]. Apenas o modelo MA instiga preocupação acerca dos níveis de oxidação apresentados. Apesar de não estarem na faixa considerada de risco (0,40), seus valores estão muito próximos (0,32), o que sugere a deterioração do polímero durante seu armazenamento.

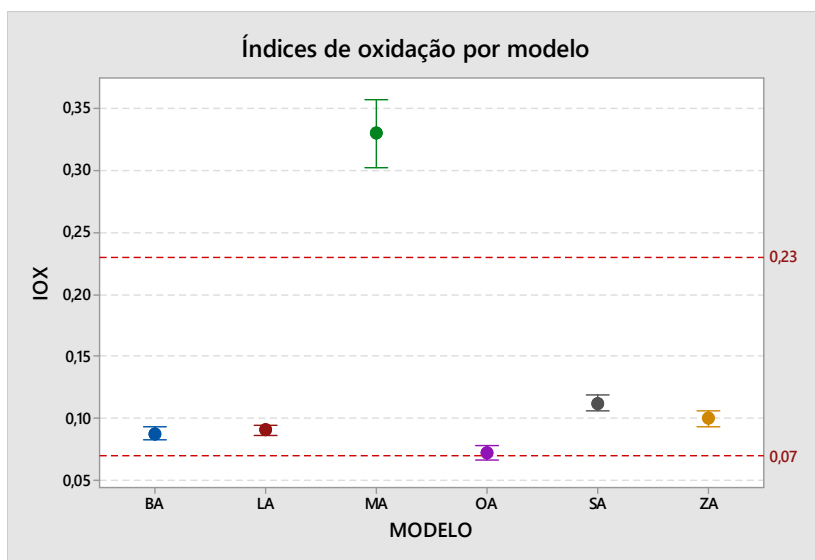


Figura 4-2: Índices de oxidação para os seis modelos analisados. As linhas em vermelho correspondem aos valores encontrados na literatura para componentes não-implantados [127].

A Figura 4-3 contém os valores de IOX para cada amostra (A, B e C). É possível notar que, exceto MA, todos os modelos apresentaram IOX constante para suas três amostras. Lembra-se que cada amostra foi analisada com diferente período de prateleira. Logo, não é possível sugerir que tenha havido oxidação por envelhecimento em prateleira (*shelf-aging*) para os modelos BA, LA, OA, SA e ZA ($p\text{-valor} > 0,15$).

Por outro lado, o modelo MA exibiu salto significativo de IOX em 8 meses de prateleira ($A=0,21$ e $B=0,38$) ($p\text{-valor} < 0,001$) e um ligeiro aumento após mais 2 meses ($C=0,40$). O fenômeno do envelhecimento pós-irradiativo foi observado em implantes armazenados em embalagens permeáveis ao oxigênio [36] e permite explicar a ampla faixa de valores obtida para o modelo MA na Figura 4-2.

Seria lógico supor que os maiores níveis de oxidação sejam encontrados próximos à superfície, dada a natureza do fenômeno da oxidação no UHMWPE, que é dito controlado por difusão. De fato, a literatura relata maiores níveis de oxidação na camada superficial de próteses nunca implantadas [132,133]. Estas diferenças somente são encontradas em componentes com grau oxidativo elevado e, portanto, amostras pouco oxidadas não devem apresentar diferenças [119]. Resultado seme-

lhante foi obtido neste trabalho, no qual a profundidade não se mostrou correlacionada ao IOX ($p\text{-valor} > 0,16$), com exceção do modelo MA. As duas amostras mais oxidadas deste modelo (MA-B e MA-C) apresentaram um perfil bem definido de índice de oxidação em função da profundidade (Figura 4-4), o que confirma a presença de oxigênio na embalagem do componente.

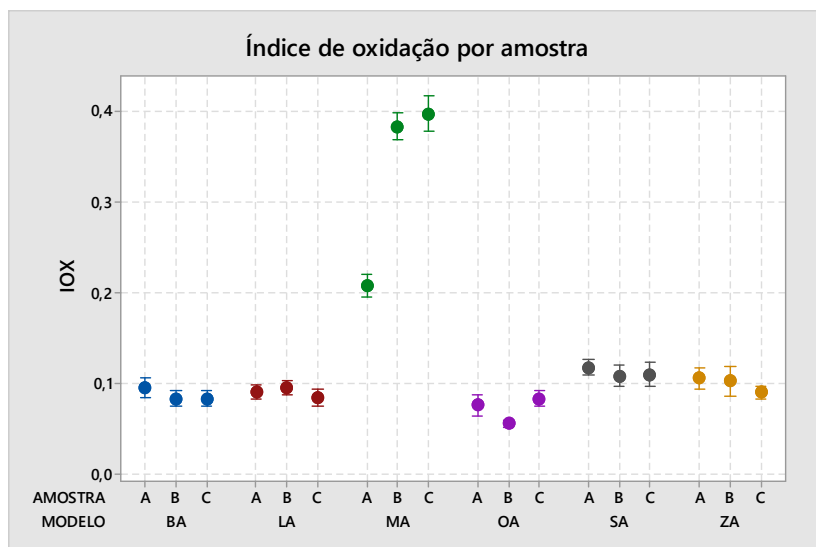


Figura 4-3: Índices de oxidação para cada amostra investigada (A=22, B=30, C=32 meses de prateleira).

4.1.3 Índice de trans-vinileno

Como ilustrado na Figura 2-9, ligações do tipo trans-vinileno se formam no polietileno e em outros hidrocarbonetos quando submetidos à radiação gama ou raios de elétrons. Já em 1999, a relação linear entre a absorvância do pico relativo à ligação trans-vinileno e a dose de radiação absorvida por polietilenos de alta densidade havia sido demonstrada [134]. Pouco depois, a mesma relação foi relatada para polietilenos de ultra-alto peso molecular [135]. Desde então, o índice de trans-vinileno vem sendo utilizado como dosímetro interno para determinação da dose de radiação absorvida pelo polímero, seja durante esterilização ou nos processos de reticulação.

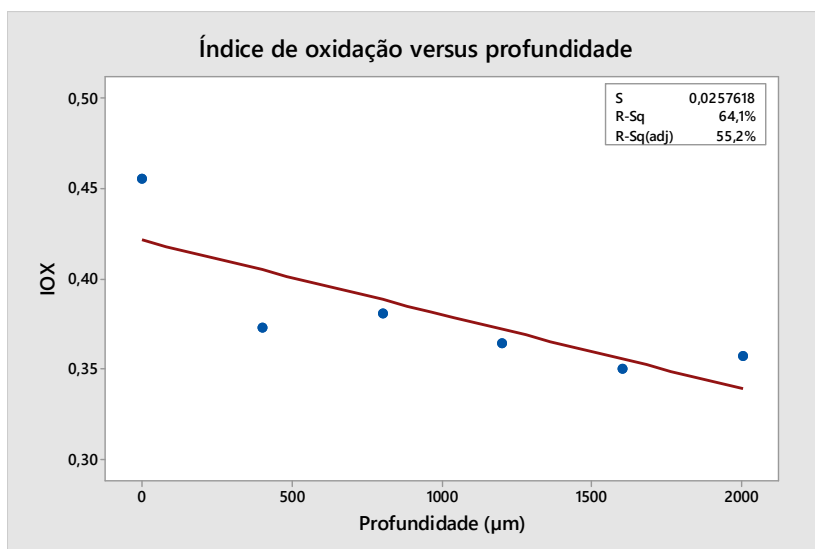


Figura 4-4 Índices de oxidação em função da profundidade do modelo MA-B.

A Figura 4-5 mostra as médias de TVI para os seis modelos analisados e seus respectivos intervalos de confiança. Em três dos seis modelos analisados (BA, LA e OA) não foi observado qualquer tipo de pico na região correspondente à ligação trans-vinileno. A ausência de ligações trans-vinileno pode ser explicada pelo método de esterilização empregado: estes três modelos foram submetidos à esterilização por EtO (conforme indica a embalagem). Logo, as reações radiolíticas de origem das ligações trans-vinilênicas não ocorreram.

Outros três modelos (SA, ZA e MA) obtiveram índices na faixa de 0,014 e 0,018. Faixa de valores semelhantes foram encontrados para próteses esterilizadas e nunca implantadas (0,011-0,018) [136]. Estudos relacionando dose absorvida com o índice de trans-vinileno apontam faixa de 2,5 a 4,0 Mrad para o intervalo de TVI encontrado neste trabalho [39,135], o que corresponde a doses tradicionais de radiação para a esterilização [24].

Tanto as ligações do tipo trans-vinileno quanto os grupos funcionais contendo oxigênio são provenientes dos radicais livres formados durante a irradiação do polietileno (Figura 2-9 e Figura 2-7, respectivamente). Maiores concentrações de ligações trans-vinileno indicam maiores doses absorvidas de radiação e, conseqüentemente, maior número de radicais formados. Estes radicais são responsáveis pela degradação oxi-

dativa do polímero e pela formação de ligações cruzadas. Portanto, maiores índices de trans-vinileno encontrados em MA, SA e ZA ajudam a explicar os maiores valores de IOX que estes modelos exibiram em relação aos demais (Figura 4-2). Os altos valores de oxidação do modelo MA, no entanto, dependem de alta disponibilidade de oxigênio durante armazenamento e serão discutidos no capítulo 4.4.

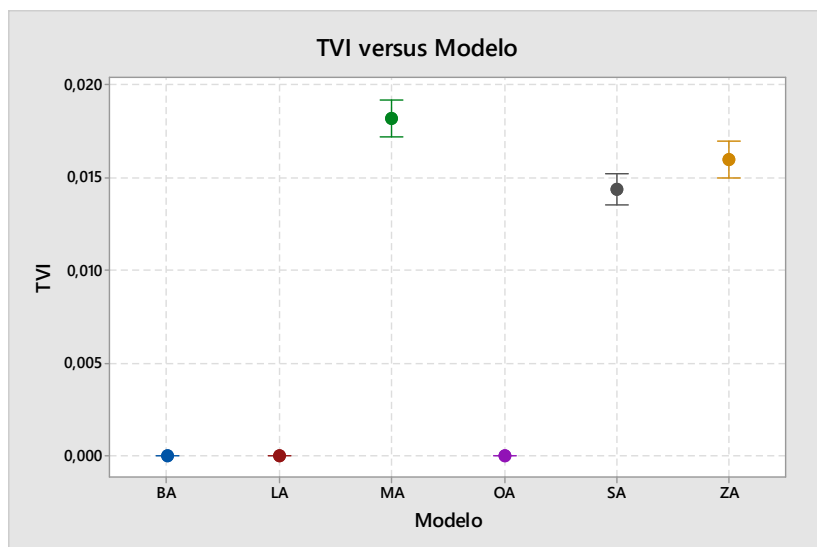


Figura 4-5: Índices de trans-vinileno dos diferentes modelos analisados.

A profundidade de retirada das lâminas não demonstrou correlação com o TVI para nenhuma amostra (p -valor $> 0,90$), similar ao publicado na literatura consultada para amostras esterilizadas por radiação gama [136]. Amostras esterilizadas por raios de elétrons, no entanto, apresentam um perfil de distribuição de ligações trans-vinileno em função da profundidade [39]. Assim como indicam as embalagens, esses três modelos que apresentaram índices de TVI detectáveis (SA, ZA e MA) foram esterilizados por radiação gama.

Por causa do impedimento estérico, as ligações trans-vinileno não reagem com os macro-radicaís secundários e, deste modo, não formam ligações cruzadas [80]. Estas ligações moleculares também não tomam parte nas reações de oxidação do UHMWPE. Estas ligações, portanto, não são consumidas nos dois principais fenômenos que ocorrem ao longo do envelhecimento do material. Desse modo, não houve evolução do

TVI em função do tempo de prateleira para nenhuma amostra, verificado por análise de variância (p -valor $> 0,80$).

4.1.4 Cristalinidade por FTIR

Para o cálculo da cristalinidade por FTIR, é necessário considerar que o polímero seja descrito por um modelo bifásico, o que é uma simplificação grosseira do caso real [137]. É possível, contudo, obter uma estimativa razoável das cristalinidades do UHMWPE, como mostra a Figura 4-6. Os resultados de cristalinidade observados por meio de FTIR se aproximaram aos exibidos por DSC no segundo ciclo de aquecimento (Figura 4-7).

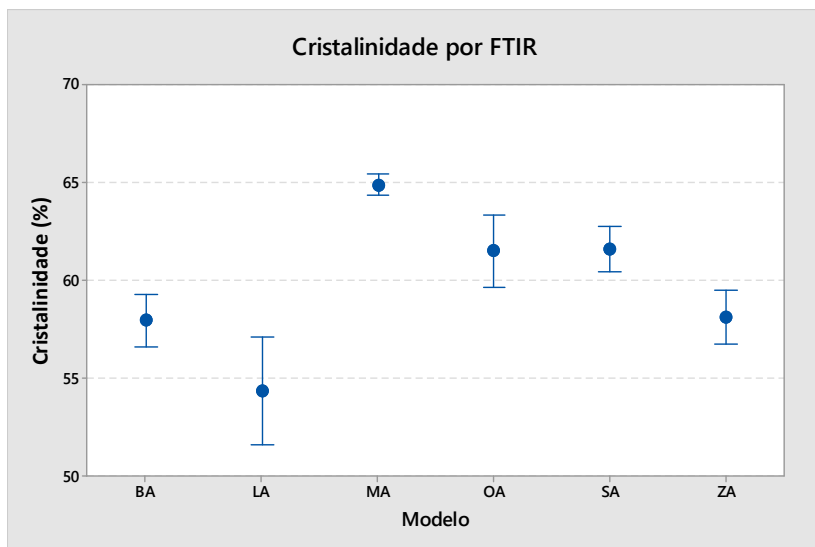


Figura 4-6: Cristalinidade obtida por FTIR para as amostras investigadas.

4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

4.2.1 Repetitividade da medição da temperatura de fusão e cristalinidade

Para uma amostra escolhida aleatoriamente, o cálculo da repetitividade para seis (6) medições resultou em 0,0095 para a cristalinidade e 0,5761 para a temperatura de fusão. Estes valores representam 1,69% e 0,43% da média da cristalinidade e temperatura de fusão, respectivamente, como mostra a tabela 4-2. Os resultados de repetitividade relativa

apresentados neste trabalho são menores que os encontrados na literatura para resinas GUR (4-5%) [122], indicando boa qualidade das análises apresentadas.

Tabela 4-2: Valores de repetitividade para as medições de cristalinidade e temperatura de fusão.

Parâmetro	Repetitividade	Repetitividade relativa à média
Cristalinidade	0,0095	1,69%
Temperatura de fusão	0,5761	0,43%

4.2.2 Primeira cristalinidade

O teor de cristalinidade do UHMWPE está intimamente relacionado a certas propriedades mecânicas, principalmente propriedades de tensão e de propagação de trincas [77]. Também foi observada relação entre a dose de radiação absorvida e teor de cristalinidade [76]: as cadeias poliméricas no UHMWPE estão enroscadas por meio das moléculas de ligação (*tie molecules*), que prejudicam a capacidade das cadeias de se organizarem em regiões cristalinas. Imagina-se que os segmentos cristalinos adjacentes a essas moléculas de ligação criam deformações localizadas e, sob a radiação gama, sofrem cisão molecular preferencialmente. Isso faz com que haja uma diminuição da densidade de enroscamentos, resultando em um rearranjo molecular e aumento da cristalinidade.

Os valores de cristalinidade de ambos os ciclos de aquecimento estão expostos na Figura 4-7. É possível constatar que MA exibiu cristalinidade substancialmente maior que aos demais modelos, em consonância com os resultados de IOX obtidos por FTIR. As reações da oxidação no UHMWPE provocam cisão continuada das cadeias poliméricas [19] e, consequentemente, aumento de cristalinidade considerável [76].

Os modelos SA, BA, ZA e OA apresentaram valores estatisticamente indistinguíveis de cristalinidade e condizentes com o encontrado na literatura para materiais do mesmo tipo [122,132]. Os valores encontrados para LA são ligeiramente menores que os demais, inclusive das outras resinas não-irradiadas (OA e BA). Possivelmente o modelo LA possui maior massa molecular, visto que cadeias maiores têm maior dificuldade de se conformarem em lamelas cristalinas, resultando em menores valores de cristalinidade.

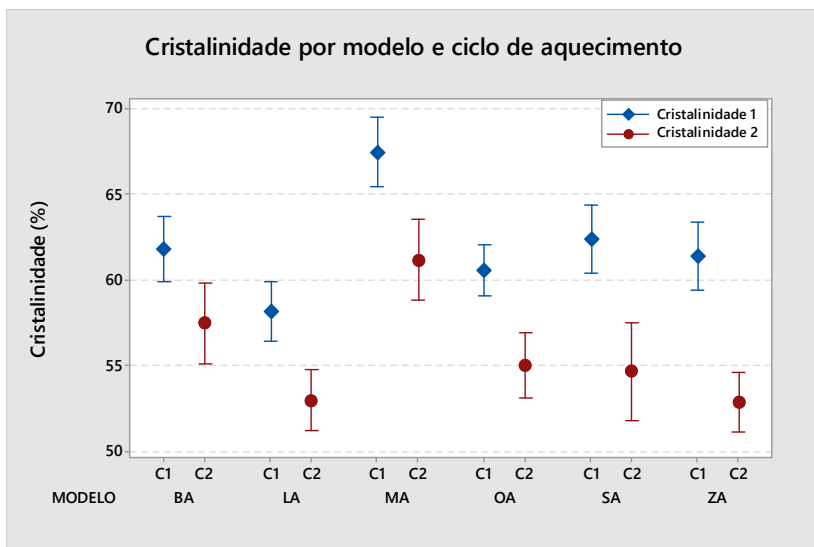


Figura 4-7: Cristalinidades para dos seis modelos investigados. Os resultados em azul representam os valores obtidos no primeiro ciclo de aquecimento, os valores em vermelho foram observados no segundo ciclo.

4.2.3 Segunda cristalinidade

Assim como o relatado na literatura [122,123], as cristalinidades observadas no segundo ciclo de aquecimento foram menores que as observadas no primeiro. Estas diferenças têm origem na eliminação, durante o primeiro resfriamento, do histórico termomecânico de processamento e da cristalinidade induzida pela esterilização [122]. Ademais, durante o aquecimento do primeiro ciclo, as altas temperaturas podem promover a cristalização de moléculas, até então, presentes na fase amorfa do polímero. Durante o resfriamento do primeiro ciclo, a estrutura de enrosamentos e moléculas de ligação prejudica a recristalização do UHMWPE [138].

Diferenças maiores de cristalinidade entre os ciclos de aquecimento são encontradas em materiais submetidos à irradiação gama, visto que as ligações cruzadas limitam ainda mais a mobilidade molecular durante a recristalização [122]. Comportamento semelhante foi observado durante a realização deste trabalho, como mostra a Figura 4-8. Os modelos que foram irradiados apresentaram diminuição mais substancial de cristalinidade. Os modelos SA e ZA exibiram diferenças superiores a

8%, enquanto o modelo MA apresentou diferença de cerca de 7% de cristalinidade. Este resultado pode indicar menor densidade de ligações cruzadas do modelo MA em relação a SA e ZA, apesar dos seus maiores índices de trans-vinileno. Os modelos não-irradiados apresentaram diferenças inferiores a 5% de cristalinidade, similares aos valores encontrados na literatura especializada [123].

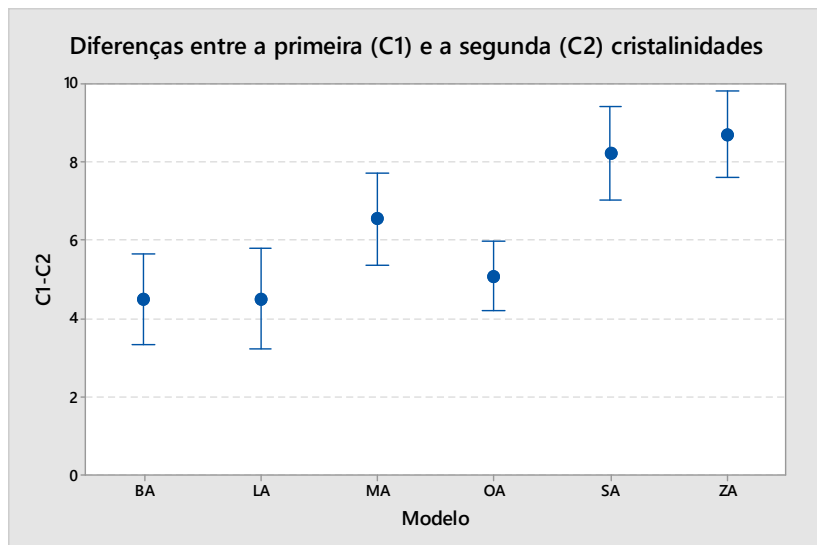


Figura 4-8: Diferenças entre as cristalinidades observadas no primeiro e segundo ciclos de aquecimento.

4.2.4 Temperatura de fusão

As temperaturas de fusão para ambos os ciclos de aquecimentos estão evidenciadas na Figura 4-9. No primeiro ciclo de aquecimento (em azul) os modelos MA, SA e ZA apresentaram temperatura de fusão em torno de 139°C, enquanto os modelos BA, LA e OA exibiram temperatura de fusão de aproximadamente 136°C. As diferenças entre os dois grupos são provenientes dos efeitos da radiação gama na estrutura do polietileno.

As moléculas de ligação, responsáveis pelos enrosamentos moleculares, sofrem cisão radiolítica [76] e se reorganizam na forma de cristais sobre a superfície das lamelas originais [127]. Esse engrossamento de lamelas provoca um aumento na temperatura de fusão cristalina do UHMWPE e no teor de cristalinidade. As espessuras das lamelas

observadas no primeiro ciclo de aquecimento estão ilustradas na Figura 4-10.

Para o segundo ciclo de aquecimento (em vermelho) BA, LA e OA exibiram temperatura de fusão de aproximadamente 134°C, enquanto MA, SA e ZA apresentaram valores de aproximadamente de 132°C. A redução de temperatura de fusão observada entre os ciclos de aquecimento tem explicação similar à redução observada anteriormente no teor de cristalinidade. As regiões cristalinas são destruídas durante a fusão e se recristalizam com menor intensidade durante o resfriamento devido aos enroscamentos e, quando existentes, ligações cruzadas. De fato, os modelos irradiados apresentaram maior redução na temperatura de fusão (aproximadamente 7°C) que os modelos não-irradiados (2°C).

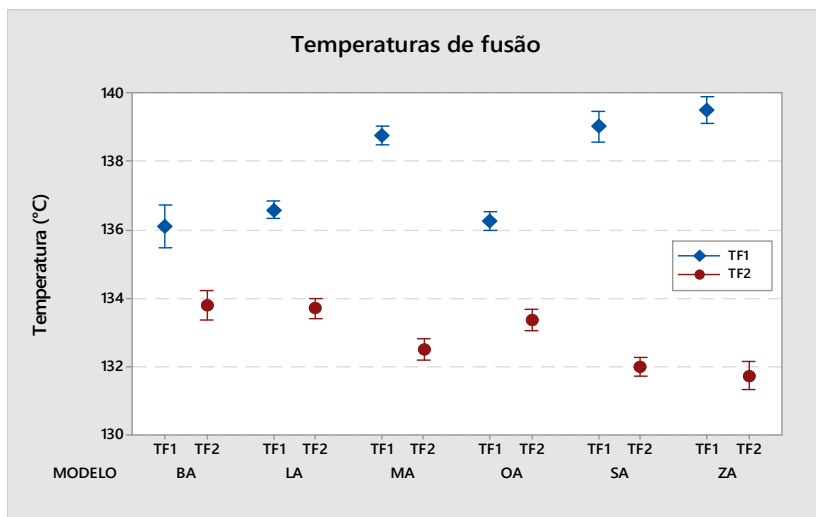


Figura 4-9: Temperaturas de fusão obtidas no primeiro ciclo (em azul) e no segundo ciclo (em vermelho) de aquecimento.

O fenômeno do envelhecimento em prateleira, observado em componentes de UHMWPE irradiados e armazenados na presença de oxigênio, também provoca o espessamento lamelar cristalino [139]. Baixas taxas de aumento de temperatura de fusão foram observadas para materiais irradiados com doses de 2,5 Mrad nos primeiros anos [34]. Resultados semelhantes foram observados neste trabalho, como ilustra a Figura 4-11. Um ligeiro aumento de 0,3°C foi observado após oito meses de envelhecimento e um aumento adicional de 0,4°C foi observado após mais dois meses. Apesar de serem pequenos, estes aumentos indi-

cam uma evolução da microestrutura do UHMWPE em função do tempo, relacionados com as reações radiolíticas de oxidação.

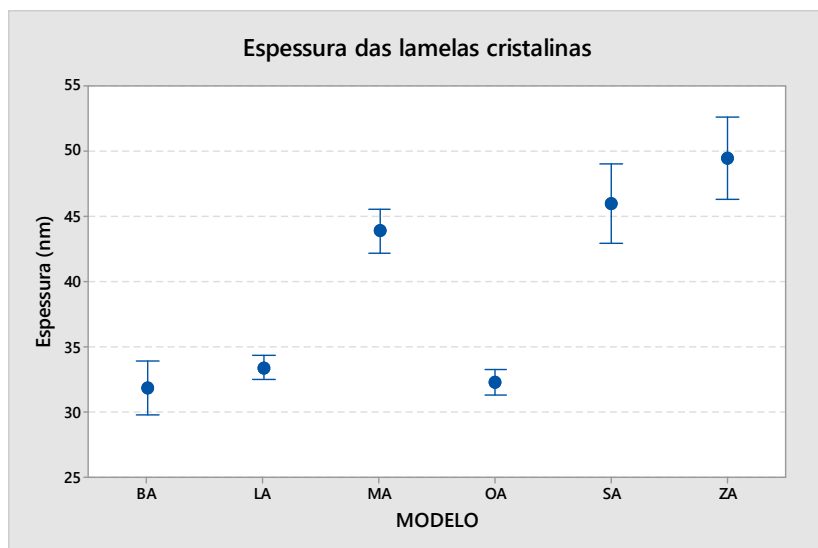


Figura 4-10: Espessura das lamelas cristalinas dos seis modelos investigados.

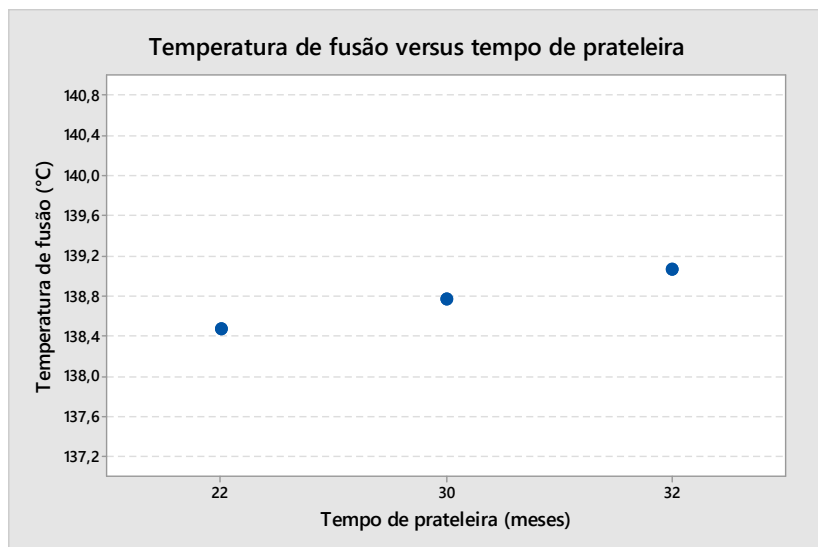


Figura 4-11: Evolução das temperaturas médias de fusão em função do tempo de prateleira (*shelf-time*) para os modelos irradiados (SA, ZA e MA).

4.3 Ensaio de Inchamento (*Swell*)

4.3.1 Repetitividade da medição de inchamento

Para uma amostra escolhida aleatoriamente, o cálculo de repetitividade para três (3) medições resultou em 0,1984, que corresponde à 5,06% da média da razão de inchamento, como mostra a Tabela 4-3. O cálculo da razão de inchamento é sensível aos procedimentos experimentais empregados nesta análise. Após imersão, certa quantidade de solvente fica aderida à superfície das amostras e a mensuração da massa da amostra pode ser comprometida, dependendo do método de remoção dos excessos. Apesar disso, a repetitividade relativa baixa indica a boa qualidade dos resultados obtidos.

Tabela 4-3: Repetitividade da medição da razão de inchamento.

Parâmetro	Repetitividade	Repetitividade relativa à média
Razão de Inchamento	0,1984	5,06%

4.3.2 Razão de inchamento

A Figura 4-12 mostra os resultados de razão de inchamento obtidos através deste trabalho. Os modelos SA e ZA se encaixam no que é descrito na literatura para a resina GUR1020 irradiada com dose de 4 Mrad [39,129]. Estes valores, em combinação com os resultados de IOX (Figura 4-2), permitem sugerir que estes modelos tenham sido expostos à radiação em atmosferas não-oxidantes, visto que o mecanismo de reticulação predominou sobre o fenômeno da oxidação.

O modelo MA exibiu um valor intermediário de razão de inchamento (7,3), sugerindo menor grau de reticulação que SA e ZA, apesar de ter recebido doses ligeiramente maiores de radiação, segundo o ensaio de TVI (Figura 4-5). Uma explicação plausível para este comportamento seria a exposição do componente ao oxigênio durante ou após a irradiação. A exposição ao oxigênio faria com que as reações oxidativas no UHMWPE consumissem parte dos radicais formados durante a irradiação, competindo com as reações de formação de ligações cruzadas. De fato, o modelo MA apresentou IOX mais elevado que os demais (Figura 4-2), reforçando esta hipótese.

Os modelos BA, LA e OA exibiram elevadas razões de inchamento (Figura 4-12), sugerindo baixo grau de reticulação, ou ausência de ligações cruzadas. Este resultado reforça a conclusão obtida por meio de TVI, de que estes modelos não foram submetidos a processos de

irradiação. As diferenças encontradas entre estes modelos podem ser atribuídas a uma possível diferença na massa molecular das resinas utilizadas. O modelo OA exibiu maior razão de inchamento dentre os três, sugerindo que tenha sido fabricado a partir de resina de menor massa molecular, possivelmente GUR1020. Por outro lado, o modelo LA apresentou valores menores que os dos outros dois, indicando a utilização de resinas de maior massa molecular, possivelmente GUR1050. Foram observados valores intermediários para o modelo BA, o que dificulta a proposição de qual resina tenha sido utilizado na sua fabricação.

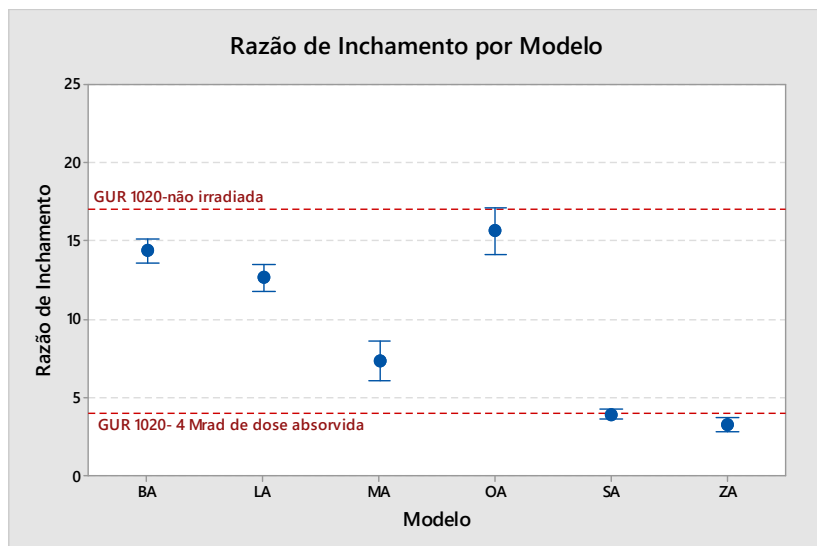


Figura 4-12: Razão de Inchamento dos seis modelos investigados. As linhas em vermelho representam os valores encontrados na literatura para a resina GUR1020 não-irradiada (acima)[137] e irradiada à 4 Mrad (abaixo) [39,137].

4.4 Análise das embalagens

Por meio de DSC e FTIR, os materiais poliméricos das embalagens foram identificados e descritos na Tabela 4-4. Os gráficos de FTIR e DSC com os detalhes da identificação dos materiais pode ser encontrado no Apêndice C. Quatro tipos de embalagens foram encontrados. As embalagens do tipo 1 e 2 são compostas por *blisters* ou sacos poliméricos com cobertura ou fundo de papel. Este conjunto não representa barreira contra a difusão do oxigênio, como evidencia a literatura [102]. As embalagens do tipo 3 e 4 possuem cobertura composta de alumínio,

o que segundo a literatura [102] impede a penetração de oxigênio na embalagem.

Os resultados da análise das embalagens confirmam a hipótese de que o modelo MA tenha sido exposto ao oxigênio após a irradiação, explicando a observação de elevados índices de oxidação. Assim como o reportado na literatura [19], componentes irradiados e armazenados em recipientes permeáveis tendem a exibir maiores níveis oxidativos.

Tabela 4-4: Embalagens utilizadas nos seis modelos utilizados.

Tipo	Figura	Componentes	Modelos
1	4-13-A,B e C	Dois <i>blisters</i> de PET com cobertura de papel	MA, OA e BA
2	4-13-D	Dois sacos de PE com fundo de papel	LA
3	4-13-E	Dois <i>blisters</i> de PET com cobertura de alumínio	SA
4	4-13-F	Dois <i>blisters</i> de copolímero PAN-PMMA com cobertura de alumínio	ZA

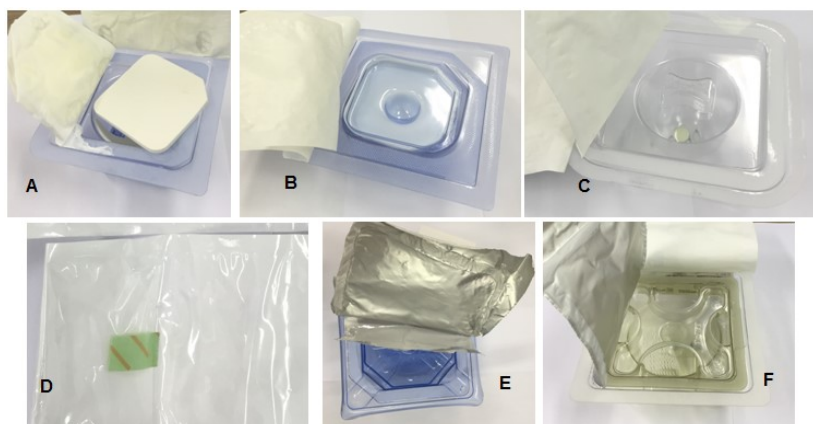


Figura 4-13: Embalagens utilizadas nos seis modelos investigados.

Os modelos SA e ZA, apesar de terem sido submetidos a doses consideráveis de radiação (como confirmado por TVI), apresentaram índices de oxidação comparáveis aos modelos não-irradiados, visto que foram armazenados em embalagens não-permeáveis ao ar. Logo, os radicais formados pela interação da radiação gama com as moléculas

poliméricas, preferencialmente, foram consumidos pela formação de ligações cruzadas.

O fato dos modelos não-irradiados (OA, BA e LA) utilizarem embalagens permeáveis ao ar não inspira maiores preocupações. Os testes de FTIR indicaram que não foram irradiados; portanto possuem, naturalmente, baixa quantidade de radicais. Sendo assim, a presença de oxigênio não representa grande perigo à integridade estrutural do polímero.

4.5 Microscopia ótica de transmissão

Na maior parte das seções analisadas foi possível observar apenas as marcas de corte (produzidas pelo micrótomo) e artefatos de corte, como mostra a Figura 4-15-A. Em alguns casos, no entanto, foi possível observar regiões com estruturas parecidas com os contornos de grão da Figura 2-13. A Figura 4-15-B ilustra um destes casos, onde é possível notar estruturas circulares, possivelmente contornos de grão mal consolidados. A ocorrência destas estruturas foi extremamente rara nas amostras investigadas, sugerindo que a consolidação destes materiais tenha sido satisfatória. As micrografias de todos os componentes estão no Apêndice D.

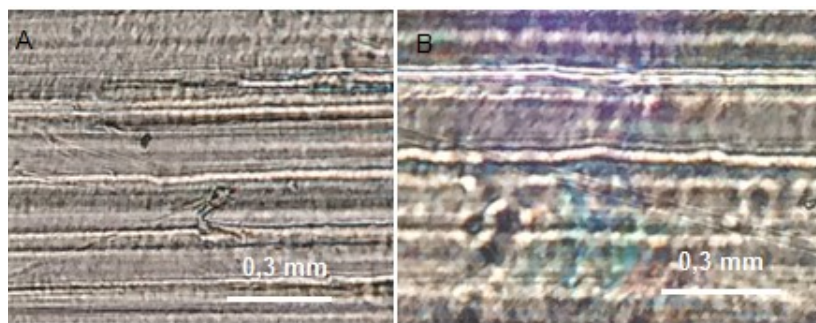


Figura 4-14: Imagens obtidas por microscopia ótica de transmissão de componentes de UHMWPE (A-LA, B-BA) com aumento de 200x.

4.6 Densidade pelo princípio de Arquimedes

A Figura 4-16 apresenta as médias das densidades dos seis fabricantes analisados. Observa-se que todas as médias estão na faixa recomendada pela norma ASTM F648, de 927 a 944 kg/m³ (em vermelho). Os três principais fatores que governam a densidade dos polímeros são:

massa molecular, cristalinidade e qualidade de consolidação. A alta variância decorre do baixo número de medições realizadas por modelo (apenas três por modelo).

É possível observar que MA, ZA e SA exibiram maiores densidade. Estes três modelos também apresentaram os maiores resultados de cristalinidade. Dentre os três modelos de menor densidade (BA, LA e OA), o modelo LA exibiu o valor mais baixo de densidade, reforçando a hipótese proposta de que LA possua maior massa molecular que BA e OA.

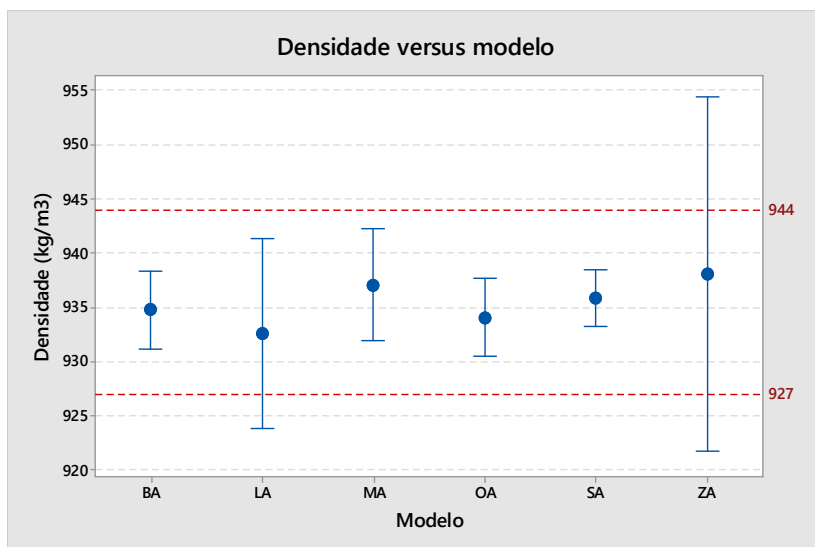


Figura 4-15: Valores de densidade em função do modelo. As linhas em vermelho representam os limites estabelecidos pela norma ASTM F648.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Verificou-se que a combinação das técnicas de análise utilizadas (FTIR, DSC, Inchamento, entre outras) produz informações suficientes para mapear grande parte dos processos empregados na fabricação de componentes de UHMWPE. Por meio da espectroscopia de infravermelho foi possível indicar o método de esterilização e, no caso da irradiação, a dose de radiação absorvida, bem como o tipo de radiação aplicada. Três modelos analisados foram esterilizados por radiação gama (SA, ZA e MA), com doses de aproximadamente 3 Mrad. Outros três foram esterilizados pelo método não-radiativo de gás óxido de etileno (LA, BA e OA).

Também foi possível avaliar o grau de degradação oxidativa em que os componentes se encontravam após determinado período de armazenamento e indicaram a ocorrência, ou não, do envelhecimento pós-irradiação. Nenhum dos modelos esterilizados por EtO apresentou níveis consideráveis de oxidação. Apenas um dos três modelos esterilizados por radiação gama exibiu índice elevado de oxidação e envelhecimento em prateleira (MA).

As diferenças entre cristalinidades e temperaturas de fusão obtidas no primeiro e segundo ciclos de aquecimento ajudaram a confirmar as suspeitas levantadas pelo FTIR. Os modelos submetidos à radiação gama apresentaram maiores diferenças entre ciclos, enquanto os modelos não-irradiados exibiram discrepâncias menores. A espessura das lamelas cristalinas também foi maior nos implantes esterilizados, devido à reorganização das moléculas que foram fragmentadas pela radiação.

O ensaio de inchamento foi fundamental na determinação no grau de reticulação. Os modelos não-irradiados apresentaram altas razões de inchamento e suas diferenças foram atribuídas a diferenças nas suas massas moleculares. Por outro lado, os modelos esterilizados por radiação gama apresentaram baixas razões de inchamento, indicando maior número de ligações cruzadas. Os fenômenos da reticulação e oxidação competem entre si no consumo de radicais livres formados pela radiação. De fato, o modelo que se mostrou mais oxidado por FTIR exibiu menor quantidade de ligações cruzadas por inchamento, sugerindo a exposição deste modelo ao oxigênio (MA).

No total, quatro tipos de embalagens foram utilizados para o armazenamento dos componentes analisados. Para os modelos esterilizados por óxido de etileno foram utilizadas embalagens sem barreira contra a difusão do oxigênio. As reações de oxidação dependem, no entanto, da presença de radicais no polímero. Estes radicais são formados em grande quantidade pela interação da radiação com as cadeias poliméricas. Logo, modelos não-irradiados não demandam a utilização de embalagens especiais. Apenas para um dos três modelos esterilizados por radiação não foi utilizada embalagem com barreira contra difusão (MA). Este modelo apresentou, também, maiores índices de oxidação e menores quantidades de ligações cruzadas. Estas observações reforçam a necessidade de se evitar a exposição de componentes irradiados ao oxigênio.

Finalmente, por meio da microscopia ótica de transmissão e ensaio de densidade foi possível dissertar sobre a qualidade da consolidação dos materiais analisados. Os contornos de grão foram de difícil visualização em todos os modelos, evidenciando que os procedimentos de consolidação foram satisfatórios.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A inclusão de outras técnicas de análise na rotina de investigação dos componentes de UHMWPE seria fundamental para sua completa caracterização. A determinação da massa molecular, por exemplo, ajudaria a explicar pequenas diferenças nos teores de cristalinidade e razões de inchamento.

A variedade de modelos analisados poderia ser ampliada. A inclusão de modelos submetidos a grandes doses de radiação (>5 Mrad), diferentes tratamentos térmicos (recozimento e recristalização) e inclusão de aditivos (Vitamina E) seria de grande importância para uma análise completa dos componentes disponíveis no mercado.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Lewis, "Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene," *Biomaterials*, no. 22, pp. 371-401, 2001.
- [2] W. Waugh, *Jonh Charnley: The man and the hip*. Londres: Springer-Verlag, 1990.
- [3] S. M. Kurtz, O. K. Muratoglu, M. Evans, and A. A. Edidin, "Advances in processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty," *Biomaterials*, no. 20, pp. 1659-1688, 1999.
- [4] M. Pagnano, M. Wolford, and A. Bercovitz, "Number of Hip Replacements Has Skyrocketed," National Center for Health Statistics, 2015.
- [5] P. A. Revell, "The combined role of wear particles, macrophages and lymphocytes in the loosening of total joint prostheses," *J. R. Soc. Interface*, no. 5, pp. 1263-1278, 2008.
- [6] Canadian Institute for Health and Information, "Canadian joint replacement registry 2015 annual report," Canadian Institute for Health and Information, 2015.
- [7] M. J. Griffith, M. K. Seidenstein, D. Williams, and J. Charnley, "Socket wear in Charnley low friction arthroplasty of the hip," *Clin Orthop*, no. 137, pp. 37-47, 1978.
- [8] G. Lewis, "Polyethylene wear in total hip and knee arthroplasties," *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)*, no. 38, pp. 55-75, 1997.
- [9] E. Ingham and J. Fisher, "The role of macrophages in osteolysis of total joint replacements," *Biomaterials*, no. 26, pp. 1271-1286, 2005.

- [10] M. P. Laurent et al., "Characterization of a Highly Cross-linked Ultrahigh Molecular-Weight Polyethylene in Clinical Use in Total Hip Arthroplasty," *The Journal of Arthroplasty*, vol. 23, no. 5, pp. 751-761, 2008.
- [11] M. J. Archibeck, J. J. Jacobs, and J. Black, "Alternate bearing surfaces in total joint arthroplasty: biological considerations," *Clin Orthop*, no. 12, p. 379, 200.
- [12] S. Krikler and J. Schatzker, "Ceramic head failure," *J Arthroplasty*, vol. 10, no. 6, pp. 860-863, 1995.
- [13] K. Ramani and N. C. Parasnis, "Process-Induced effectes in compression molding of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)," in *Characterization and properties of Ultra-high molecular weight polyethylene*. West Conshohocken: ASTM, 1998.
- [14] R. M. Gul and F. J. McGarry, "Processing of ultra-high molecular weight polyethylene by hot isostatic pressig, and the effect of processing parameters on its microestructure," *Polymer Engineer Science*, no. 44, pp. 1848-1857, 2004.
- [15] R. Poggie, M. Takeuchi, R. Averill, and S. Nasser, *Accelerated aging and associated changes in ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) microestructure as a function of resin type and consolidation variables*, R. A. Gsell, H. L. Stein, and J. J. Ploskonka, Eds. West Conshohoken, EUA: ASTM, 1998.
- [16] H. A. McKellop, F. W. Shen, P. Campbell, and T. Ota, "Effect of molecular weight, calcium stearate, and sterilization methods on the wear of ultra high molecular weight polyethylene acetabular cups in a hip joint simulator," *The Journal of Bone and Joint Surgery*, no. 17, pp. 329-339, 1999.
- [17] A. A. Edidin and S. M. Kurtz, "The influence of mechanical behavior on the wear of four clinically relevant polymeric

biomaterials in a hip simulator," *Journal of Arthroplasty*, no. 15, pp. 321-331, 2000.

[18] H. McKellop, F. Shen, B. Lu, P. Campbell, and R. Salovey, "Effect of Sterilization Method and Other Modifications on the Wear Resistance of Acetabular Cups Made of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene," *J Bone Joint Surg Am*, no. 82, pp. 1708-1708, 2000.

[19] L. Costa et al., "Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide," *Biomaterials*, no. 19, pp. 659-668, 1998.

[20] H. McKellop, F. Shen, P. Campbell, and R. Salovey, "Development of an Extremely Wear-Resistant Ultra High Molecular Weight Polyethylene for Total Hip Replacements," *Journal of Orthopaedic Research*, no. 17, pp. 157-167, 1999.

[21] D. Baker, A. Bellare, and et al., "The effects of degree of crosslinking on the fatigue crack initiation and propagation resistance of orthopedicgrade polyethylene," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, no. 1, pp. 146-154, 2003.

[22] C. A. Jacobs, C. P. Christensen, A. S. Greenwald, and H. McKellop, "Clinical Performance of Highly Cross-Linked Polyethylenes in Total Hip Arthroplasty," *Journal of Bone and Joint Surgery*, no. 89, pp. 2779-2786, 2007.

[23] F. J. Medel, J. Cegoñino, E. G. Barrena, and J. A. Puertólas, "Comparative fatigue behavior and toughness of remelted and annealed highly crosslinked polyethylenes," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, pp. 380-390, 2007.

[24] S. M. Kurtz, *UHMWPE Biomaterials Handbook*, 3rd ed. Oxford: Elsevier, 2016.

- [25] | E. Oral, K. Wannome, and et al., "Tocopherol-doped irradiated UHMWPE for high fatigue resistance and low wear," *Biomaterials*, no. 25, pp. 5515-5522, 2004.
- [26] | J. S. Speed and H. Smith, "Advances in processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty," *Biomaterials* , no. 20, pp. 1659-1688, 1999.
- [27] | J. Charnley, *Arthroplasty of the hip: a new operation.*: Lancet, 1961.
- [28] | S. Li and A. H. Burstein, "Ultra-high molecular weight of polyethylene. The material and its use in total joint implants," *Journal of Bone Joint Surgery*, vol. 76, pp. 1080-1090, 1994.
- [29] | T. P. Schmalzried, L. M. Kwong, M. Jasty, and et al., "The mechanism of loosening of cemented acetabular components in total hip arthroplasty. Analysis of specimens retrieved at autopsy," *Clin Orthop*, no. 274, pp. 60-78, 1992.
- [30] | J. S. Xenos, W. J. Hopkinson, J. J. Callaghan, R. D. Heekin, and C. G. Savory, "Osteolysis around an uncemented cobalt chrome total hip arthroplasty," *Clin Orthop*, no. 317, pp. 29-36, 1995.
- [31] | B. J. Livingston, M. J. Chmell, M. Spector, and R. Poss, "Complications of total hip arthroplasty associated with the use of an acetabular component with a Hylamer liner," *Journal of Bone Joint Surgery*, no. 79, pp. 1529-1538, 1997.
- [32] | A. Bellare et al., "Characterization of wear surface and bulk morphology of retrieved Hylamer acetabular cups.," in *Transactions of the 5th World Biomaterials Conference*, 1996, pp. 2:982.
- [33] | M. C. Sobieraj and C. M. Rimnac, "Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, morphology, and clinical

behavior," *Journal of the mechanical behavior of medical materials*, no. 2, pp. 433-443, 2009.

- [34] | M. Goldman, R. Gronsky, and et al., "The effects of gamma radiation sterilization and ageing on the structure and morphology of medical grade ultra high molecular weight polyethylene," *Polymer*, no. 37, pp. 2909-2913, 1996.
- [35] | J. H. Shaw, "The effect of gamma irradiation on ultra high molecular weight polyethylene," *Medical Devices Agency, UK, Department of Health*, p. 30.
- [36] | C. M. Rimnac, R. W. Klein, F. Betts, and T. M. Wright, "Post-irradiation aging of ultra-high molecular weight polyethylene," *Journal of Bone Joint Surgery*, no. 76A, pp. 1052-1056, 1994.
- [37] | C. J. Grobbelaar, T. A. Du Plessis, and F. Marais, "The radiation improvement of polyethylene prostheses: A preliminary study," *Journal of Bone Joint Surgery B*, no. 60, pp. 370-374, 1978.
- [38] | H. Oonishi, Y. Takayama, and E. Tsuji, "Improvement of polyethylene by irradiation in artificial joints," *Radia Phys and Chem*, no. 39, pp. 495-504, 1992.
- [39] | K. Greer, R. King, and et al., "The effects of raw material, irradiation dose, and irradiation source on crosslinking of UHMWPE," in *Crosslinked and Thermally Treated UltraHigh Molecular*. West Conshohocken: ASTM, 2003.
- [40] | S. M. Kurtz, D. Mazzucco, and et al., "Anisotropy and oxidative resistance of highly crosslinked UHMWPE after deformation processing by solidstate ram extrusion," *Biomaterials*, no. 27, pp. 24-34, 2006.
- [41] | J. H. Dumbleton, J. A. D'Antonio, and et al., "Basis for a second generation highly crosslinked UHMWPE," *Clinical Orthopaedics and Related Research*, no. 453, pp. 265-271,

2006.

- [42] | S. M. Kurtz et al., "Retrieval analysis of sequentially annealed highly crosslinked polyethylene used in total hip arthroplasty," *Clinical Orthopaedics Related Research*, no. 473, pp. 962-971, 2015.
- [43] | S. L. Rowell and O. K. Muratoglu, "Investigation of surgically retrieved, vitamin E-stabilized, crosslinked UHMWPE implants after short-term in vivo service," *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, no. 6, pp. 1132-1140, 2015.
- [44] | I. C. Clarke et al., "Ultra-low wear rates for rigid-on-rigid bearings in total hip replacements," *Proc. Inst. Mech. Eng.*, no. 214, pp. 331-347, 2000.
- [45] | American Agency for Healthcare Research and Quality, Nationwide Inpatient Sample.
- [46] | P. J. Firkins et al., "Quantitative analysis of wear and wear debris from metal-on-metal hip prostheses tested in a physiological hip joint simulator," *Biomed. Mater. Eng.*, no. 11, pp. 143-157, 2001.
- [47] | P. Boutin, "Alumina and its use in surgery of the hip. (Experimental study)," *Press. Med.*, no. 79, pp. 639-640, 1971.
- [48] | M. Winter, P. Griss, G. Scheller, and T. Moser, "Ten- to 14-years results of a ceramic hip prosthesis," *Clin. Orthop.Relat. Res.*, no. 282, pp. 73-80, 1992.
- [49] | J. M. Dorlot, P. Christel, and A. Meunier, "Wear analysis of reatrieved alumina heads and sockets of hip prostheses," *J. Biomed. Mater. Res.*, no. 23, pp. 299-310, 1989.
- [50] | V. K. Polieni et al., "Characterization of carbon fiber-reinforced PEEK composite for use as a bearing material in

total hip replacements," *ASTM, West Conshohocken*, 1998.

- [51] | ASTM, D 4020-00a: Standard specification for ultra-high-molecular-weight polyethylene molding and extrusion materials, 2000.
- [52] | L. Lin and A. S. Argon, "Structure and plastic deformation of polyethylene," *Journal of Materials Science*, no. 29, pp. 294-323, 1994.
- [53] | A. Wang, A. Essner, V. K. Polineni, C. Stark, and J. H. Dumbleton, "Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements," *Tribology International* , vol. 31, pp. 17-33, 1998.
- [54] | M. Jasty et al., "Wear of polyethylene acetabular components in total hip arthroplasty. An analysis of one hundred and twenty-eight components retrieved at autopsy or revision operations," *The Journal of Bone & Joint Surgery*, no. 79, pp. 349-358, 1997.
- [55] | O. K. Muratoglu et al., "Surface analysis of early retrieved acetabular polyethylenes," *The Journal of Arthroplasty*, vol. 19, pp. 68-77, 2004.
- [56] | J. R. Cooper, D. Downson, and J. Fisher, "Macroscopic and microscopic wear mechanisms in ultra-high molecular weight polyethylene," *Wear*, no. 162-164, pp. 378-384, 1993.
- [57] | G. B. Cornwall, C. M. Hansson, A. J. Bowe, and J. T. Bryant, "Surface degradation features and microstructural properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)," *Journal of Materials Science: Material in Medicine* , no. 8, pp. 303-309, 1997.
- [58] | E. Ingham and J. Fisher, "Biological reactions to wear debris in total joint replacement," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in*

Medicine, vol. 214, pp. 21-37, 2000.

- [59] | S. Padmanabhan, K. Sarma, and S. Sharma, "Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Using Traditional Heterogeneous Ziegler#Natta Catalyst Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 48, pp. 4866-4871, 2009.
- [60] | J. Berthold et al., "Process for the preparation of a polyolefin, and a catalyst for this process," US Patent 4,447,587, 1984.
- [61] | D. Swarts et al., "Aging of calcium stearate-free polyethylene," in *5th World Biomater Conf*, 1996.
- [62] | J. V. Hamilton, H. C. Wang, and C. Sung, "The effect of fusion defects on the mechanical properties of UHMWPE," in *5th World Biomater Conf*, 1996.
- [63] | M. B. Schimdt and J. V. Hamilton, "The effects of calcium stearate in the properties of UHMWPE," in *42nd Orthop Res Soc*, 1996.
- [64] | J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. Nova Iorque: Jonh Wiley and Sons, 1980.
- [65] | G. Blunn, E. M. Brach del Preva, L. Costa, J. Fisher, and M. A. R. Freeman, "Ultra high molecular-weight polyethylene (UHMWPE) in total knee replacement: fabrication, sterilisation and wear," *Journal of Bone and Joint Surgery*, no. 84, pp. 946-949, 2002.
- [66] | K. S. Han, J. F. Wakkace, R. W. Truss, and P. H. Geil, "Powder compaction, sintering, and rolling of ultra-high molecular weight polyethylene and its composites," *J. Macromol. Sci. Phys. B*, no. 19, pp. 313-349, 1981.
- [67] | N. C. Parasnis and K. Ramani, "Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, no. 9, pp. 165-172,

1998.

- [68] | J. V. Gregg, W. A. Kohler, and L. D. Brening, "Production of UHMWPE sheet materials," US 7758797 B2, julho 20, 2010.
- [69] | J. Huber and W. Plitz, "Tribological properties of extruded, pressed, and modified ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) - A ring-on-disc screening test," in *Characterization and Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene*.: American Society for Testing and Materials, 1998, pp. 130-137.
- [70] | P. Gao, M. K. Cheung, and T. Y. Leung, "Effects of compaction pressure on cohesive strength and chain mobility of low-temperature compacted nascent UHWMPE," *Polymer*, no. 15, pp. 3265-3272, 1995.
- [71] | B. Bankston, M. Keating, C. Ranawat, P. Faris, and M. Ritter, "Comparison of polyethylene wear in machined versus molded polyethylene," in *Clinical Orthopaedics & Related Research: Symposium*, 1995.
- [72] | S. M. Kurtz, *The UHMWPE Handbook*. San Diego: Elsevier, 2004.
- [73] | A. Wang, C. Stark, and J. H. Dumbleton, "Role of cyclic plastic deformation in the wear of UHMWPE acetabular cups," *J. Biomed. Mater. Res.* , no. 29, pp. 619-626, 1995.
- [74] | J. Song, P. Liu, M. Cremens, and P. Bonutti, "Effects of machining on tribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) under dry reciprocating sliding," *Wear*, no. 225-229, pp. 716-723, 1999.
- [75] | C. M. Rimnac and S. M. Kurtz, "Ionizing radiation and orthopaedic prostheses," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, no. 236, pp. 30-37, 2005.

- [76] | V. Premnath, W. H. Harris, M. Jasty, and E. W. Merrill, "Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem," *Biomaterials*, no. 17, pp. 1741-1753, 1996.
- [77] | L. Pruitt and L. Bailey, "Factors affecting near-threshold fatigue crack propagation behavior of orthopedic grade ultra high molecular weight polyethylene," *Polymer*, no. 8-9, pp. 1545-1553, 1998.
- [78] | S. M. Kurtz et al., "The relationship between the clinical performance and large deformation mechanical behavior of retrieved UHMWPE tibial inserts," *Biomaterials*, no. 21, pp. 283-291, 2000.
- [79] | B. H. Currier et al., "In vivo oxidation in retrieved highly crosslinked tibial inserts," *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, no. 101B, pp. 441-448, 2013.
- [80] | L. Costa and P. Bracco, "Mechanisms of crosslinking and oxidative degradation of UHMWPE," in *UHMWPE Handbook*. Londres: Academic Press, 2004, ch. 11, pp. 245-261.
- [81] | S. D. Bruck and E. P. Mueller, "Radiation sterilization of polymeric implant materials," *J. Biomed. Mater. Res.*, no. 22, pp. 133-144, 1988.
- [82] | S. E. White, R. D. Paxson, M. G. Tanner, and L. A. Whiteside, "Effects of sterilization on wear in total knee arthroplasty," *Clin Orthop*, no. 331, pp. 164-171, 1996.
- [83] | A. Wang et al., "Orientation softening in the deformation and wear of ultra-high molecular weight polyethylene," *Wear*, no. 230, pp. 230-241, 1997.
- [84] | D. Clegg and A. Collyer, *Irradiation effects on polymers*.

Nova Iorque: Elsevier, 1991.

- [85] | W. K. Wong and D. C. Varrak, "Role of molecular structure on the silane crosslinking of polyethylene: the importance of resin molecular structure change during silane grafting," *Polymer*, no. 25, pp. 5447–5452, 1994.
- [86] | O. K. Muratoglu and S. M. Kurtz, *Hip Replacement: Current Trends and Controversies*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2002.
- [87] | P. Bracco, V. Brunella, M. P. Luda, M. Zanetti, and L. Costa, "Radiation-induced crosslinking of UHMWPE in the presence of co-agents: chemical and mechanical characterisation," *Polymer*, no. 46, pp. 10648-10657, 2005.
- [88] | K. L. De Vries, R. H. Smith, and B. M. Franconi, "Free radicals and new end groups resulting from chain scission:1. Gamma-irradiation of polyethylene," *Polymer*, no. 21, pp. 949-956, 1980.
- [89] | J. C. Randall, "NMR gamma-irradiated polyethylene," in *Crosslinking and scission in polymers*. Dordecht: Kluwer Academic Publishers, 1988, pp. 57-76.
- [90] | E. Perez and A. Vanderhart, "CP-MAS NMR study of irradiated polyethylene," *J Polym Sci: Polym Phys*, no. 26, pp. 1979-1993, 1988.
- [91] | O. K. Muratoglu, C. R. Bragdon, D. O. O'Connor, M. Jasty, and W. H. Harris, "A Novel Method of Cross-Linking Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene to Improve Wear, Reduce Oxidation, and Retain Mechanical Properties," *The Journal of Arthroplasty*, vol. 16, no. 2, pp. 149-160, 2001.
- [92] | G. Digas, J. Kärrholm, J. Thanner, and P. Herberts, "5-year experience of highly cross-linked polyethylene in cemented and uncemented sockets: two randomized studies using radiostereometric analysis," *Acta Orthop*, no. 78, pp. 746-754,

2007.

- [93] | J. D'Antonio, M. Manley, and et al., "Five-year experience with crossfire highly crosslinked polyethylene," *Clinical Orthopaedics and Related Research*, no. 441, pp. 143-150, 2005.
- [94] | S. Rohrl, B. Nivbrant, and et al., "In vivo wear and migration of highly crosslinked polyethylene cups - A radiostereometry analysis study," *Journal of Arthroplasty*, no. 20, pp. 409-413, 2005.
- [95] | G. Engh Jr., S. Ginn, and et al., "A randomized, prospective evaluation of outcome after total hip arthroplasty using cross linked marathon and noncrosslinked enduron polyethylene," *Journal of Arthroplasty*, no. 21, p. 304, 2006.
- [96] | D. Manning, P. Chiang, and et al., "In vivo comparative wear study of traditional and highly cross-linked polyethylene in total hip arthroplasty," *Journal of Arthroplasty*, no. 20, pp. 880-886, 2005.
- [97] | I. Burusco, R. Romero, M. Brun, and J. Blasco, "Cross-linked ultra-high-molecular weight polyethylene liner and ceramic femoral head in total hip arthroplasty: a prospective study at 5 years follow-up," *Arch Orthop Trauma Surg*, no. 131, pp. 1711-1716, 2011.
- [98] | S. M. Kurtz et al., "Reasons for revision of First-generation highly cross-linked polyethylenes," *Journal of Arthroplasty*, no. 25 (6 Suppl), pp. 67-74, 2010.
- [99] | W. N. Capello, J. A. D'Antonio, R. Ramakrishnan, and M. Naughton, "Continued Improved Wear with an Annealed Highly Cross-linked Polyethylene," *Clin Orthop Relat Res*, no. 469, pp. 825-830, 2011.
- [100] | S. E. Reynolds, A. L. Malkani, R. Ramakrishnan, and M. R.

Yakkanti, "Wear Analysis of First-Generation Highly Cross-Linked Polyethylene in Primary Total Hip Arthroplasty," *The Journal of Arthroplasty*, no. 27, pp. 1064-1068, 2012.

- [101] N. Snir et al., "10-Year Follow-Up Wear Analysis of First-Generation Highly Crosslinked Polyethylene in Primary Total Hip Arthroplasty," *The Journal of Arthroplasty*, no. 29, pp. 630-633, 2014.
- [102] L. Costa, P. Bracco, E. M. del Prever, S. M. Kurtz, and P. Gallinaro, "Oxidation and oxidation potential in contemporary packaging for polyethylene total joint replacement components," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, no. 78, pp. 20-26, 2006.
- [103] J. B. Meding and M. Keating, "Acetabular UHMWPE survival and wear changes with different manufacturing techniques," *Clin Orthop Relat Res*, no. 469, pp. 405-411, 2011.
- [104] P. S. Treuhaft and D. J. McCarty, "Synovial fluid pH, lactate, oxygen and carbon dioxide partial pressure in various joint diseases," *Arthritis Rheum.*, no. 14, pp. 475-484, 1971.
- [105] S. M. Kurtz et al., "In vivo degradation of polyethylene liners after gamma sterilization in air," *J Bone Joint Surg Am*, no. 87, pp. 815-823, 2005.
- [106] S. J. Gencur, C. M. Rimnac, and S. M. Kurtz, "Fatigue crack propagation resistance of virgin and highly crosslinked, thermally treated ultra-high molecular weight polyethylene," *Biomaterials*, no. 27, pp. 1550-1557, 2006.
- [107] R. Kitamaru, "Size and orientation of crystallites in lightly crosslinked polyethylene, crystallized from the melt under uniaxial compression," *Die Makromolekul Chem*, no. 14, pp. 207-264, 1974.
- [108] J. Joefsson and M. Delin, "Molecular orientation of crosslinked

polyethylene," in *ANTEC*, 2000.

- [109] | Biomet Orthopedics Inc., ArComXL Polyethylene.
- [110] | J. D'Antonio and W. N. Capello, "Second-generation annealed highly cross-linked polyethylene exhibits low wear," *Clinical Orthopaedics and Related Research*, no. 470, pp. 1696-1704, 2012.
- [111] | S. D. Reinitz, B. H. Currier, D. W. Van Citters, R. A. Levine, and J. P. Collier, "Oxidation and other property changes of retrieved sequentially annealed UHMWPE acetabular and tibial bearings," *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, no. 103, pp. 578-586, 2015.
- [112] | A. M. Kop, M. B. Pabbruwe, C. Keogh, and E. Swarts, "Oxidation of second generation sequentially irradiated and annealed highly cross-linked X3 polyethylene tibial bearings," *The Journal of Arthroplasty*, no. 30, pp. 184-1846, 2015.
- [113] | P. Bracco and E. Oral, "Vitamin E-stabilized UHMWPE for Total Joint Implants," *Clin Orthop Relat Res*, no. 469, pp. 2286-2293, 2011.
- [114] | E. Oral, S. L. Rowell, and O. K. Muratoglu, "The effect of alfa-tocopherol on the oxidation and free radical decay in irradiated UHMWPE," *Biomaterials*, no. 27, pp. 5580-5587, 2006.
- [115] | E. Oral, B. C. Godleski, A. Malhi, and O. Muratoglu, "The effects of high dose irradiation on the cross-linking of vitamin E-blended UHMWPE," *Biomaterials*, no. 29, pp. 3557-3560, 2008.
- [116] | Babara Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, 2nd ed. Sidnei, Australia: Jonh Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [117] | H. Hagemam, R. G. Synder, A. J. Peacock, and Et. al.,

"Quantitative Infrared Methods for the Measurement of Crystallinity and Its Temperature Dependence: Polyethylene," *Macromolecules*, no. 22, pp. 3600-3606.

- [118] H. Hendus and G. Schnell, "Determination of Crystallinity in Polyethylene by X-ray and Infrared Spectroscopy," *Kunststoffe*, no. 51, pp. 69-74, 1961.
- [119] P. Fulin et al., "Quantification of structural changes of UHMWPE components in total joint replacements," *BMC Musculoskeletal Disorders*, no. 15, p. 109, 2010.
- [120] ASTM International, F2102 Standard guide for evaluating the extent of oxidation in polyethylene fabricated forms intended for surgical implants, 2013.
- [121] International ASTM, F2381 Standard Test Method for Evaluating Trans-Vinylene Yield in Irradiated Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fabricated Forms Intended for Surgical Implants by Infrared Spectroscopy, 2010.
- [122] R.S Pascaud, W. T. Evans, P. J. J. McCullagh, and D. FitzPatrick, "Effects of Batch to Batch Variations and Test Methodology on Degree of Crystallinity and Melting Temperature of UHMW-PE as Measured by Differential Scanning Calorimetry," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 32, pp. 619-626, 1996.
- [123] C. P. Stephens et al., "The effect of dose rate on the crystalline lamellar thickness distribution in gamma-radiation of UHMWPE," *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, no. 236, pp. 540-545, 2005.
- [124] ASTM International, F2625 Standard test method for measurement of enthalpy of fusion, percent crystallinity and melting point of ultra-high-molecular weight polyethylene by means of differential scanning calorimetry, 2007.

- [125] B. Wunderlich and C. M. Cormier, "Heat of Fusion of Polyethylene," *Journal of Polymer Science*, vol. A-2, pp. 987-988, 1967.
- [126] J. P. Collier et al., "Comparison of Cross-Linked Polyethylene Materials for Orthopaedic Applications," *Clinical Orthopaedics and Related Research*, vol. 414, pp. 289-304, 2003.
- [127] F. J. Medel, F. García-Álvarez, E. Gómez-Barrena, and J. A. Puértolas, "Microstructure changes of extruded ultra high molecular weight polyethylene after gamma irradiation and shelf-aging," *Polymer Degradation and Stability*, no. 88, pp. 435-443, 2005.
- [128] ASTM International, Standard test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics, 2011.
- [129] M. L. Morrison, Shilesh Jani, and A. Parikh, "Design of an advanced bearing system for total knee arthroplasty," *Lubricants*, no. 3, pp. 475-492, 2015.
- [130] ASTM International, D792 Standard test methods for density and specific gravity of plastics by displacement, 2013.
- [131] E. B. del Prever et al., "Unacceptable biodegradation of polyethylene in vivo," *Biomaterials*, no. 17, pp. 873-878, 1996.
- [132] F. J. Buchanan, White J. R., B. Sim, and S. Downes, "The influence of gamma irradiation and aging on degradation mechanisms of ultra-high molecular weight polyethylene," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, no. 12, pp. 29-37, 2001.
- [133] F. Shen, Y. J. Yu, and H. McKellop, "Potential errors in FTIR measurement of oxidation in ultrahigh molecular weight polyethylene implants," *Journal of Biomedical Materials Research*, no. 48, pp. 203-210, 1999.

- [134] W. L. McLaughlin et al., "High-density polyethylene dosimetry by transvinylene FTIR analysis," *Radiation Physics and Chemistry*, no. 56, pp. 503-508, 1999.
- [135] O. K. Muratoglu, C. R. Bragdon, and et al., "Unified wear model for highly crosslinked ultrahigh molecular with polyethylenes (UHMWPE)," *Biomaterials* , no. 20, pp. 1463-1470, 1999.
- [136] P. Bracco, E. M. Brach del Prever, M. Cannas, M. P. Luda, and L. Costa, "Oxidation behaviour in prosthetic UHMWPE components sterilised with high energy radiation in a low-oxygen environment," *Polymer Degradation and Stability*, no. 91, pp. 2030-2038, 2006.
- [137] A. Solti, D. O. Hummel, and P. Simak, "Computer-supported infrared spectrometry of polyethylene, ethene copolymers, and amorphous poly(alkyl ethylene)s," *Makromol. Chem.*, no. 5, pp. 105-133, 1986.
- [138] M. Narkis, I. Raiter, S. Shkolnik, A. Siegmann, and P. Eyerer, "Structure and tensile behavior of irradiation- and peroxide-crosslinked polyethylenes," *J. Macromol. Sci.-Phys.*, no. 26, pp. 37-58, 1987.
- [139] H. Fouad, "Effect of long-term natural aging on the thermal, mechanival, and viscoelastic behavior of biomedical grade of ultra high molecular weight polyethylene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, pp. 17-24, 2009.
- [140] S. M. Kurtz, L. A. Pruitt, C. W. Jewett, J. R. Foulds, and A. A. Edidin, "Radiation and chemical crosslinking promote strain hardening behavior and molecular alignment in ultra high molecular weight polyethylene during multi-axial loading conditions," *Biomaterials*, no. 20, pp. 1449-1462, 1999.
- [141] Ticona, *GUR ultra-high molecular weight polyethylene*. Oberhausen, 2001.

- [142] K. Simis, A. Bistolfi, and al. et, "The combined effects of crosslinking and high cristallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene," *Biomaterials*, no. 27, pp. 1688-1694, 2006.
- [143] T. M. Wright and S. B. Goodman, "Implant wear in total joint replacement ," in *American Academy of Orthopaedic Surgeons*, Rosemount, IL.

APÊNDICE A

Segundo a norma ASTM F2102, os limites da linha base podem variar entre 1650 e 1680 cm^{-1} na direita e entre 1765 e 1850 cm^{-1} na esquerda (a escala de número de onda é decrescente na maioria dos equipamentos de FTIR). A estratégia adotada neste trabalho foi de encontrar quaisquer picos presentes nesta região e somar suas áreas.

Um exemplo de amostra oxidada é exibido na Figura A.1. Os limites da linha base estabelecidos pela norma estão em cinza. É possível observar a presença de um pico principal com centro em 1720 cm^{-1} e um pequeno pico secundário com centro em 1810 cm^{-1} .

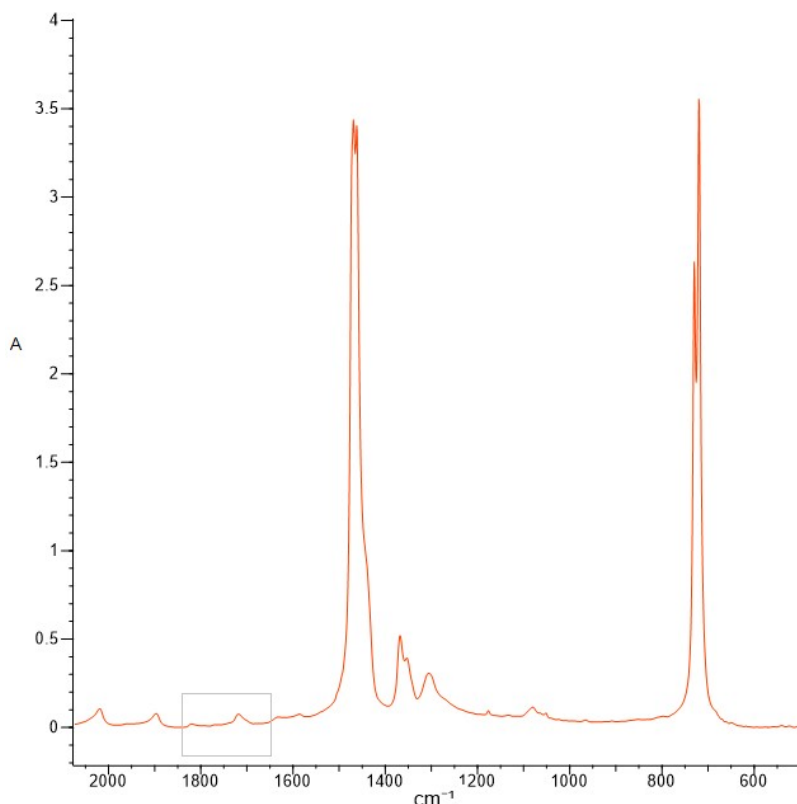


Figura A.1: Espectro de FTIR de uma amostra com grau significativo de oxidação.

O espectro de infravermelho de uma amostra pouco oxidada é exibido na Figura A.2. Ao contrário da amostra oxidada, nenhum pico de tamanho expressivo é observado na região de integração. Apenas o pequeno pico centrado em 1810 cm^{-1} será utilizado para o cálculo do IOX.

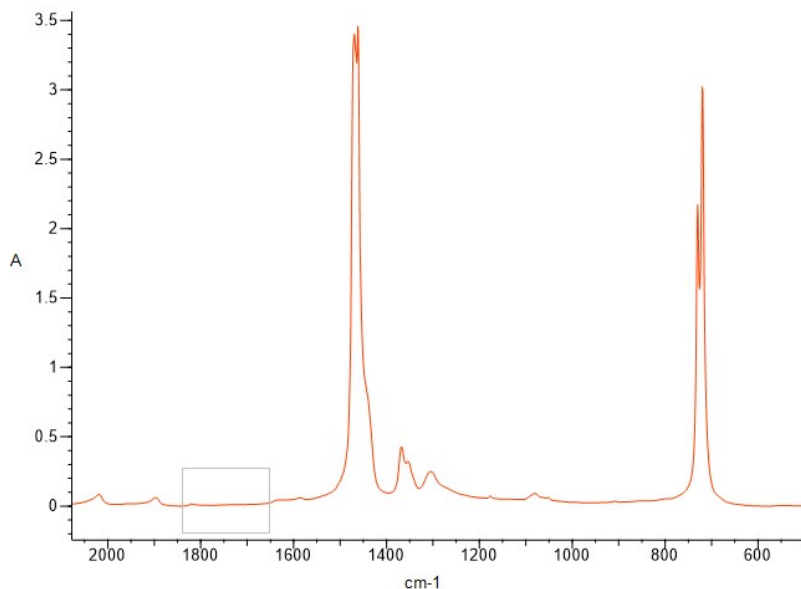


Figura A.2: Espectro de FTIR de uma amostra pouco oxidada.

APÊNDICE B

A norma ASTM F2381 (referente ao cálculo do TVI) não estabelece limites para a linha base do pico de trans-vinileno. A estratégia utilizada neste trabalho foi de encontrar um pico centralizado em $965 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ e calcular sua área. A Figura A.3 mostra um exemplo de espectro FTIR onde é possível observar um pico distinto em 965 cm^{-1} . A linha cinza pontilhada representa a linha base. O gráfico foi desenhado em Transmitância (eixo vertical) para evidenciar a visualização do pico de trans-vinileno. Todos os cálculos foram feitos em termos de absorção.

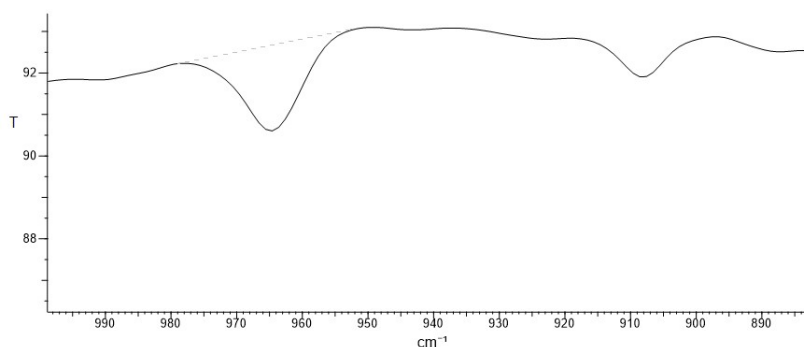


Figura A.3: Espectro FTIR de um componente submetido à radiação gama.

Para amostras não irradiadas, não é possível observar qualquer pico na região de 965 cm^{-1} , como mostra a Figura A.4. As ondulações visíveis no gráfico são causadas pelo fenômeno ótico *Fourier Rippling*, causado pela rugosidade superficial da amostra.

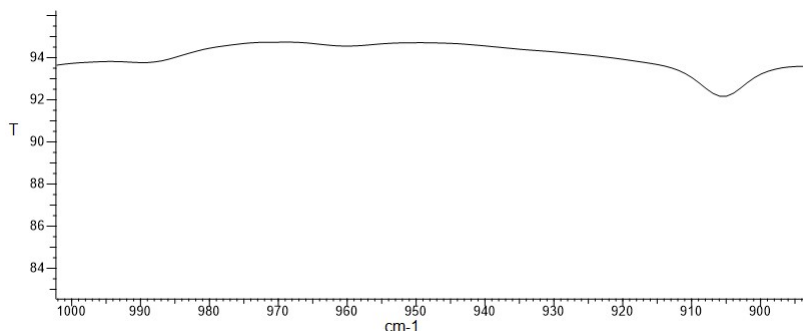


Figura A.4: Espectro FTIR de um componente não irradiado.

APÊNDICE C

A estratégia de identificação consistiu em comparar os espectros gerados por FTIR com padrões dos polímeros mais utilizados em embalagens (PET, PE, PA, etc.). A identificação dos materiais foi confirmada comparando os pontos de fusão obtidos por meio de DSC.

A Figura A.5 mostra a comparação de uma amostra de embalagem do modelo SA com um espectro padrão de PET. É possível observar que os espectros compartilham grande parte dos picos e que estes possuem tamanhos semelhantes. Os modelos BA, OA e MA também exibiram espectros compatíveis com o PET. A Figura A.6 mostra a curva de DSC para o modelo SA. Em torno de 85°C se observa a transição vítrea do PET e, em 220°C, o pico de fusão da fração cristalina do polímero.

A embalagem do modelo LA exibiu espectro de FTIR próximo ao de um polietileno genérico, como mostra a Figura A.7. Os grandes picos em 2850-2920, 1450-1500 e 720-750 cm^{-1} correspondem às diferentes vibrações das ligações C-H e C-C, características do polietileno. A curva de DSC para esta embalagem apontou apenas um pico endotérmico em 115°C, correspondente à fusão do polietileno (LDPE).

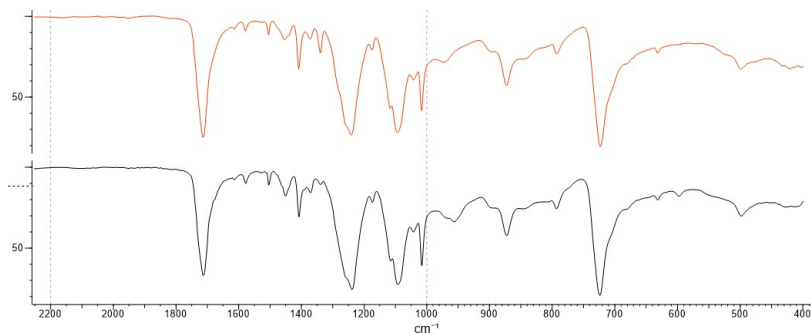


Figura A.5: Espectro FTIR de uma embalagem (abaixo) e um padrão de PET (acima).

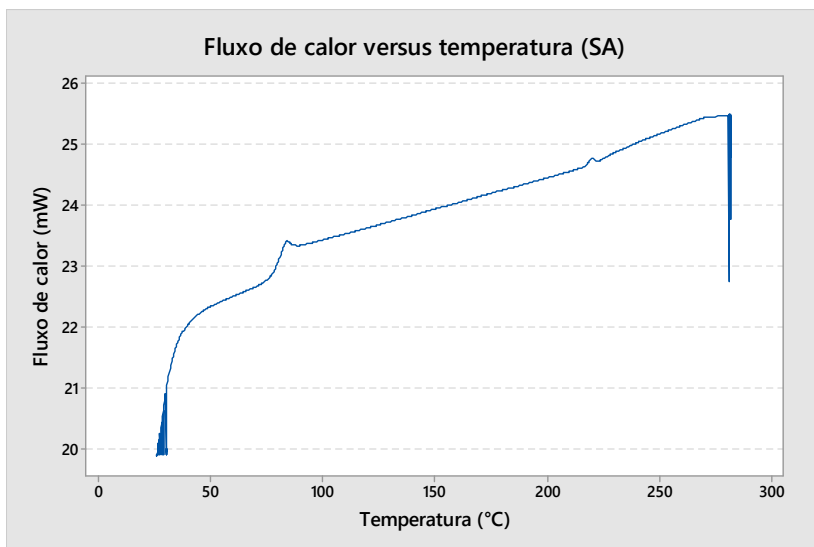


Figura A.6: Curva de DSC para a embalagem do modelo SA (PET).

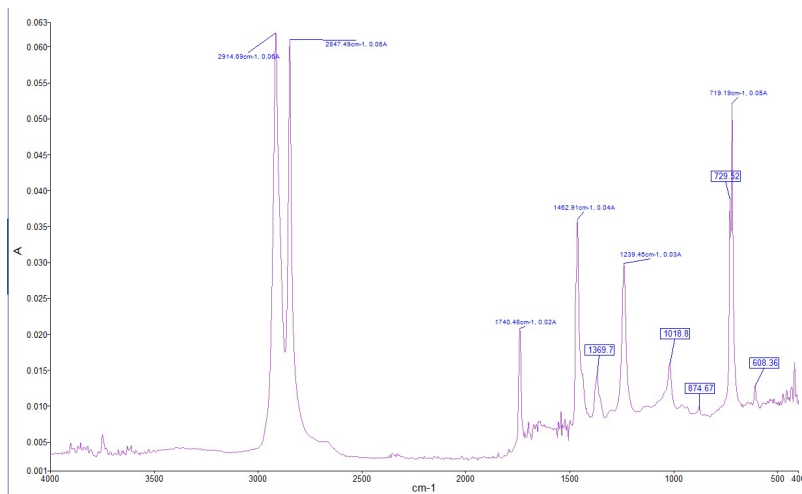


Figura A.7: Espectro FTIR da embalagem do modelo LA (PE).

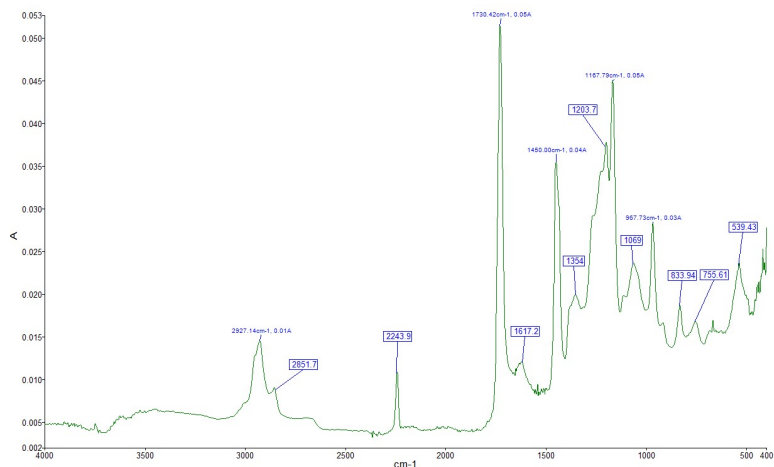


Figura A.8: Espectro FTIR da embalagem do modelo ZA (PAN-PMMA).

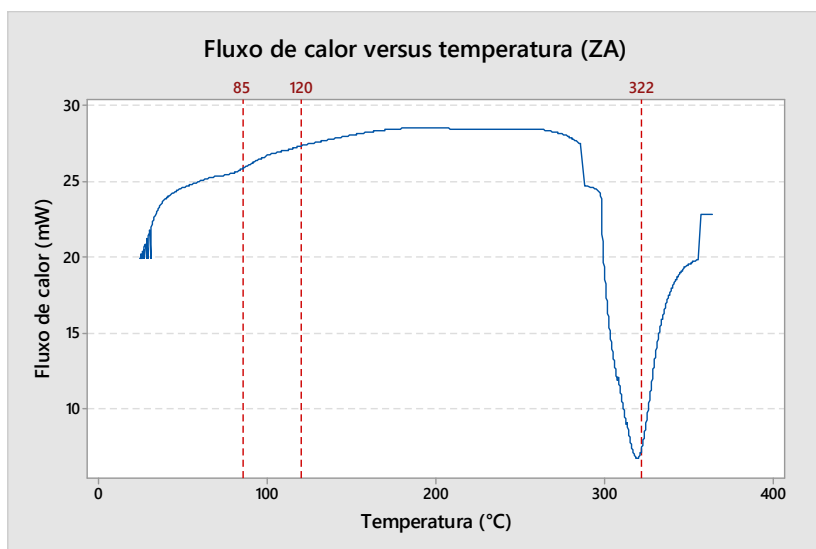


Figura A.9: Curva de DSC para a embalagem do modelo ZA. As linhas tracejadas correspondem às transições térmicas de PMMA e PAN.

A embalagem do modelo ZA exibiu gráfico distinto dos demais, como mostra a Figura A.8. Por meio de comparação com uma biblioteca de espectros, sugere-se que se trate de um copolímero de PAN e PMMA. As principais regiões associadas ao PMMA são em torno de 2900

cm^{-1} (O-CH₃), 1720 cm^{-1} (C=O), 1450 cm^{-1} (C-H) e 1150 cm^{-1} (C-O). As principais regiões associadas à PAN são em torno de 3000 cm^{-1} (C-H), 2240 cm^{-1} (C≡N) e 1600-1670 (C=C e C=O). As transições térmicas observadas em DSC reforçam as suspeitas levantadas por FTIR, como mostra a Figura A.9. O forte pico exotérmico em 322°C corresponde à cristalização da PAN durante o aquecimento. As transições vítreas de PAN (85°C) e PMMA (105-130°C) também são observadas no gráfico. A ausência de picos de fusão do PMMA (160°C) indica que o material seja totalmente amorfo.

APÊNDICE D

A Figura A.10 apresenta micrografias dos seis modelos analisados, capturadas no modo de transmissão com 100x de ampliação.

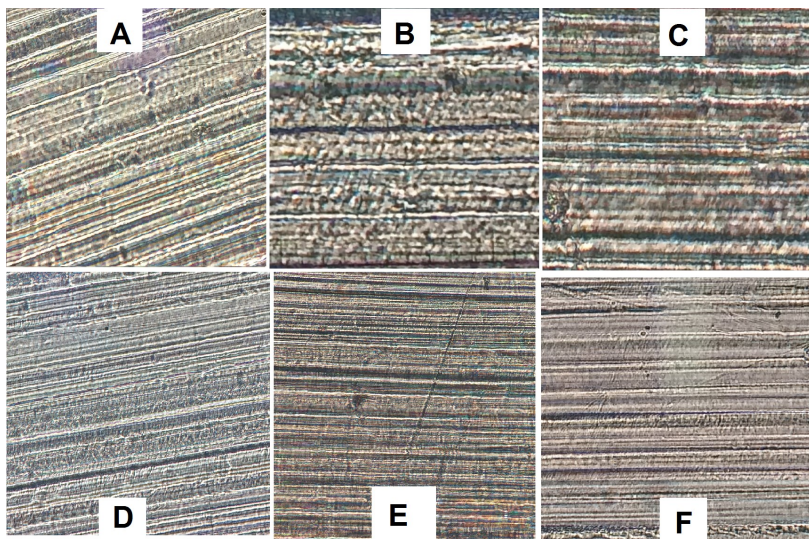


Figura A.10: Micrografias dos seis modelos de acetábulos analisados. Ampliação de 100x em transmissão e campo escuro (A-BA, B-LA, C-MA, D-OA, E-SA e F-ZA).